

Über die Synthese und Polymerisation substituierter Vinylindazolchinone-(4.7)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wolfgang Hübner

aus Berlin

1971

Über die Synthese und Polymerisation substituierter Vinyldiazolchinone-(4.7)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

des

Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

Wolfgang Hübner

aus Berlin



1. Gutachter : Prof. Dr. G. Manecke

2. Gutachter : Prof. Dr. W. Broser

Tag der mündlichen Prüfung : 2. 11. 71

Tag der Promotion : 2. 11. 71

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin in Berlin-Dahlem unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke angefertigt.

Herrn Prof. Dr. G. Manecke danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, das ständige Interesse und die Förderung bei ihrer Durchführung.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
I. Einleitung und Aufgabenstellung	7
II. Allgemeiner Teil	14
1. Synthese von Vinylindazolchinonen-(4.7)	
1.1.1 Indazolchinone-(4.7)	14
1.1.2 Vinylindazolchinone-(4.7)	16
1.1.3 Darstellung der Ausgangsverbindungen	17
1.2 Synthese und Eigenschaften von Indazolchinonen-(4.7) und 3-Vinylindazolchinonen-(4.7)	21
1.2.1 Reaktion von Benzochinon-(1.4) mit aliphatischen Diazoverbindungen	21
1.2.2 Darstellung von 3-Vinylindazolchinon-(4.7)	23
1.2.3 Darstellung von Indazolchinon-(4.7)	24
1.3.1 Addition von Diazomethan an Indazolchinone-(4.7)	30
1.3.2 Weitere Syntheseveruche zur Darstellung unsub- stituiertter Indazolchinone-(4.7)	31
1.4 Substituierte 3-Vinylindazolchinone-(4.7)	32
1.4.1 Reaktion von Vinyl Diazomethan mit 2-Methyl-, 2-Methoxy-, 2-Chlorbenzochinon-(1.4)	32
1.4.2 Eigenschaften monosubstituierter 3-Vinylindazol- chinone-(4.7)	36
1.5 Darstellung und Eigenschaften dichlorsubstituier- ter Vinylindazolchinone-(4.7)	38
1.6 Darstellung und Eigenschaften von 3-Carbäthoxy- 1-vinylindazolchinon-(4.7)	47
2. Redox-Potentiale von 3-Vinylindazolchinonen-(4.7)	49
3. Polymerisationsversuche	55
4. Darstellung und Untersuchung eines Redoxharzes	64
4.1 Auswahl der Monomeren	64
4.2 Darstellung des Redoxharzes durch Copolymerisation	65
5. Untersuchung des verseiften, sulfalkylierten Copolymerisats	67

	Seite
5.1 Bestimmung der Austauschkapazität	68
5.2 Redoxkapazität und Potential	69
5.3 Quellverhalten des Copolymerisats	72
III. Experimenteller Teil	74
IV. Zusammenfassung	90
V. Literaturverzeichnis	97

I. Einleitung und Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese und Untersuchung substituierter Vinylindazolchinone unter Anwendung von Arbeitsmethoden der organischen, makromolekularen Chemie. Aus geeigneten Vinylindazolchinonen wird ein Redoxharz hergestellt und in seinen Eigenschaften charakterisiert.

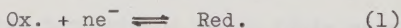
Redoxharze sind unlösliche polymere organische Verbindungen, die reversible Redoxsysteme, in der Regel kovalent gebunden, enthalten und deshalb fähig sind, mit der umgebenden Phase unter Austausch von Elektronen (und Protonen) oxydativ oder reduktiv zu reagieren. Als regenerierbare Oxydations- bzw. Reduktionsmittel haben sie den Vorzug, die Substrat-Lösung nicht durch zusätzliche Reaktionsprodukte aus dem Redox-Prozeß zu belasten.

Erstmals gelang es 1944 R.Grießbach, H.Lauth und E.Meyer¹⁾ - durch Kondensation mehrwertiger Phenole mit Formaldehyd-funktionsfähige Redoxharze herzustellen, die als reversible Redox-Komponente das System Hydrochinon-Chinon enthielten. Später wurden unter Anwendung bekannter polymer-bildender Reaktionen weitere Harze dargestellt, in denen Redoxsysteme verschiedenster Art als Glied der Polymerkette oder als Substituent derselben enthalten waren.

Zur umfassenden Übersicht der bisher veröffentlichten Arbeiten sowie zur Kenntnis der charakteristischen Eigenschaften dieser Verbindungen sei auf zusammenfassende Darstellungen in der Literatur verwiesen.^{2,3,4)}

Die Synthese neuer Redoxharze geschieht mit dem Ziel, die Eigenschaften dieser polymeren Verbindungen zu studieren und sie in Hinblick auf die angestrebte Verwendung in einem Redox-Prozeß zu verbessern. Diese praktische Anwendbarkeit bedingt, daß das reversibel funktionsfähige Harz in seinen chemischen und elektrochemischen Eigenschaften bestimmte Merkmale besitzen muß. Sie ergeben sich für das Harz wesentlich aus den Eigenschaften der monomeren Verbindungen, die das Polymerisat aufbauen und können deshalb durch die Auswahl geeigneter Monomere beeinflusst werden.

Das elektrochemische Verhalten reversibler Redoxsysteme (1) wird durch die von W.Nernst aufgestellte Beziehung (2) quantitativ erfaßt.



$$E = E_0 + \frac{R}{n} \frac{T}{F} \ln \frac{\text{Ox.}}{\text{Red.}} \quad (2)$$

Die Nernstsche Gleichung beschreibt jedoch das Verhalten von Redoxharzen nicht ausreichend, da in diesen z.T. unterschiedliche Redoxsysteme abhängig von einander reagieren und die Konzentrationsverhältnisse der Reaktanden im heterogenen System auf andere Weise zu berücksichtigen sind.

Durch Untersuchung oligomerer Redoxsysteme konnten G.Manecke et al.⁵⁾ die Eigenschaften di-, tetra- und hexavalenter Modells-substanzen quantitativ beschreiben und so Hinweise für das Redoxverhalten polymerer Systeme gewinnen.

Die Reaktionsfähigkeit des Redoxharzes ist qualitativ durch folgende Größen zu beschreiben.

1. Das Harz muß ein dem Anwendungszweck angepaßtes Redox-

potential besitzen, so daß eine ausreichend große Potentialdifferenz zum zu verändernden Redoxsystem im Substrat besteht. Das für jedes Redoxharz charakteristische, pH-abhängige Mittelpunktspotential wird dabei spezifisch von den Redoxsystemen, sowie von der Verteilung dieser Systeme im Polymeren bestimmt.

2. Die Redoxkapazität, abhängig von der Anzahl der reagierenden Redoxsysteme im Harz, muß den Umsatz einer gewissen, möglichst großen Substratmenge gewährleisten. Das erfordert ein begrenztes Quellvermögen des im oxydierten wie reduzierten Zustand unlöslichen Harzes, so daß eine Reaktion der Redoxsysteme des Harzes mit der umgebenden Phase möglich ist.

Darüber hinaus ist die Reaktionsgeschwindigkeit mit der die Redoxreaktion im Harz erfolgt von großer Bedeutung für die Anwendbarkeit dieser Substanzen. Sie wird, da der eigentliche Redoxvorgang relativ schnell abläuft, wesentlich durch die Transportgeschwindigkeit beeinflusst, mit der die Komponenten des Substrats an die im Harz fixierten Redoxgruppen gelangen. Der Diffusionsvorgang ist also reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend und daher die Reaktionsgeschwindigkeit vom Quellungszustand der Redoxpolymeren abhängig. Der Quellungszustand wird wiederum vom Aufbau des Redoxharzes bestimmt.⁶⁾

Die chemische und mechanische Beständigkeit des Redoxharzes müssen insbesondere beim reversibel ablaufenden Redoxvorgang als grundlegende Voraussetzung gegeben sein.

Der für die Deutung des elektrochemischen Verhaltens anzustrebende Aufbau der Redox-Polymeren ist weitgehend durch die Polymerisation entsprechender Vinylverbindungen zu erreichen. 1949 gelang H.G.Cassidy und I.H.Updegraff⁷⁾ die Synthese des Vinylhydrochinons, das sich über die Stufe verschiedener Hydrochinonderivate polymerisieren ließ; allerdings waren die unter Zusatz von α -Methylstyrol und Divinylbenzol hergestellten Copolymerisate im alkalischen und sauren pH-Bereich gegenüber milden Oxydationsmitteln nicht beständig. Da die irreversible Oxydation besonders am Chinonkern angreift, war der nächste Schritt die Synthese und Polymerisation kernmethylierter Vinylhydrochinone.^{8,9)} Gleichzeitig wurden von G.Manecke und C.Bahr¹⁰⁾ chemisch beständigere Naphtho- und Anthrachinon-Derivate polykondensiert, sowie in Arbeiten von G.Manecke und W.Storck¹¹⁾ Redoxharze auf der Basis vinylierter Naphtho- und Anthrachinone hergestellt, deren Untersuchung, besonders an den Harzen aus 2-Vinylanthrachinon, interessante Ergebnisse lieferte. So wurde u.a. beim Redoxvorgang ein oxydativer Angriff auf die tertiären Wasserstoffatome der Polymerenkette erkannt. Dies veranlaßte G.Manecke und K.Creutzburg resistendere Harze aus 2-Isopropenylanthrachinon zu synthetisieren.

Durch Copolymerisation der genannten Redoxmonomeren mit Styrol und Divinylbenzol wurden Harze hergestellt, deren Quellvermögen durch die Einführung hydrophiler Gruppen, wie $-\text{SO}_3\text{H}$ und $-\text{N}(\text{R})_2$ verbessert werden konnte. Sie wurden ent-

weder durch entsprechende Comonomere oder durch nachträgliche Behandlung des Harzes -vor allem durch die Sulfonierung der Styroleinheiten des Harzes- eingebracht. Durch die Copolymerisation erfolgte jedoch eine Verringerung des Anteils an Redoxsystemen im Harz. Bei ungleichmäßig ablaufender Sulfonierung des Copolymerisats entstand ein uneinheitlich aufgebautes Redoxharz.

Zur Überwindung dieser Schwierigkeiten erwies sich die Idee als fruchtbar, heterocyclisch anellierte Chinone zur Darstellung von Redoxpolymeren zu verwenden, da insbesondere die Stickstoff enthaltenden heterocyclischen Chinone eine Reihe günstiger Eigenschaften aufweisen.

In der Folgezeit wurde daher das Redoxverhalten stabiler 5.8-Chinolinchinone¹³⁾ untersucht und der Versuch unternommen, dieses und andere reversibel redoxfähige Systeme in polymere Strukturen einzubauen. Einfach darzustellen waren die Vinylindazolchinone-(4.7), die nach G.Manecke, W.Storck und G.Ramlow^{14, 15)} durch Addition von Vinyl Diazomethan an p-Chinone entstehen. Auf diesem Wege konnten durch G.Ramlow¹⁵⁾ aus 2.3-Dimethylbenzochinon-(1.4), Benzochinon-(1.4) und Naphthochinon-(1.4) mit Vinyl Diazomethan die entsprechenden Vinylindazol- bzw. Divinylbispyrazolochinone erhalten werden. Die Addition von Diazomethan an diese Chinone und die anschließende N-Vinylierung mit Vinylacetat nach H.Lüssi et al.¹⁶⁾ ergab die isomeren N-Vinylpyrazolochinone.¹⁵⁾ Das Polymerisationsverhalten dieser Pyrazolochinone wurde durch G.Ramlow¹⁵⁾ untersucht und bei den 5.6-dimethylsubsti-

tuieren Vinylindazolchinonen durch die Umwandlung in die Chinonepoxyde positiv beeinflusst. Unter Zusatz von Comonomeren wurden aus diesen Verbindungen Polymerisate hergestellt, die mit Propansulton sulfalkyliert, sich als funktionsfähige Redoxharze erwiesen.¹⁵⁾

Parallel laufend mit der Synthese dieser Verbindungen konnte aus 2.3-Dichlorbenzochinon-(1.4) und Vinyl Diazomethan auch 5.6-Dichlor-3-Vinyl-1H-indazolchinon-(4.7)¹⁸⁾ dargestellt werden. Verglichen mit den bisher bekannten Vinylpyrazolochinonen weist die Verbindung eine bessere Löslichkeit, eine relativ große Stabilität gegenüber wässrigen Alkalihydroxyden und ein höheres Redoxpotential auf. Sie läßt sich über die Stufe des N-Acetylindazolhydrochinonacetats radikalisch polymerisieren.

Aufgabe dieser Arbeit war es, durch Addition von Vinyl Diazomethan an Benzochinone-(1.4) verschieden substituierte Vinylindazolchinone darzustellen, sie in Bezug auf die oben beschriebenen Eigenschaften zu untersuchen und aus geeigneten Monomeren ein optimales Redoxharz herzustellen. Außerdem sollte versucht werden, ein in 5.6-Stellung unsubstituiertes Vinylindazolchinon-(4.7) darzustellen, um den Einfluß weiterer Substituenten auf dieses System zu erkennen.

Da das Redoxpotential substituierter Chinone wesentlich durch den Substituenten am Chinonkern beeinflusst wird und dazu bekannt ist, daß Chinone mit einem Potential über den Bereich von 300-400 mV die radikalische Polymerisation be-

einträchtigen bzw. verhindern,¹⁷⁾ und außerdem festgestellt wurde, daß die Struktur des Vinylchinons die Polymerisationsfähigkeit des Vinylchinons bestimmt, sollte der Zusammenhang zwischen Redoxpotential, Struktur und Polymerisationsfähigkeit bei substituierten Vinylindazolchinonen untersucht werden.

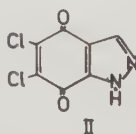
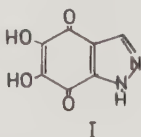
II. Allgemeiner Teil

1. Synthese von Vinylindazolchinonen-(4.7)

1.1 Indazolchinone-(4.7)

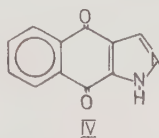
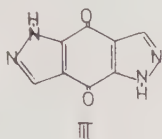
Indazolchinone-(4.7) können als pyrazol-anellierte Benzo-
chinone-(1.4) angesehen werden, sie sind deshalb in der Li-
teratur auch als Pyrazolobenzochinone beschrieben.

Die Synthese dieser Verbindungen ist auf unterschiedlichen
Wegen möglich. 5.6-Dihydroxyindazolchinon (I) wurde von
F.Weygand und K.Henkel,¹⁹⁾ ausgehend vom Pyrazolsystem, durch
aldolartige Addition von Glyoxal an Pyrazol-4.5-dialdehyd
dargestellt. K.Fries et al.²⁰⁾ benutzten 2-Amino-4-nitro-
toluol als Ausgangsverbindung und erhielten nach etlichen
Reaktionsschritten das 5.6-dichlorsubstituierte, heterocyc-
lische Indazolchinon II



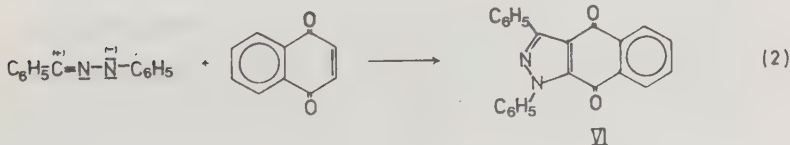
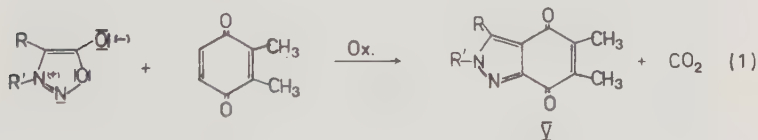
In letzter Zeit häufig angewandte Darstellungsverfahren
nutzen die Eigenschaft aliphatischer Diazoverbindungen,
sich an CC- und hetero-Mehrfachbindungssysteme zu addieren.
Die seit 1895 bekannte, von H.von Pechmann²¹⁾ beschriebene
Reaktion von Diazomethan mit p-Benzochinon bzw. Naphthochi-
non-(1.4) führt auf diesem Wege über die Stufe der 1-Pyra-
zolin-Verbindungen zum Bispyrazolobenzochinon III bzw. zum

Pyrazolonaphthochinon IV, wie die Untersuchung der Reaktions-
produkte durch H. von Pechmann und E. Seel,²¹⁾ später durch
L.F.Fieser und M.A.Peters²²⁾ zeigt.



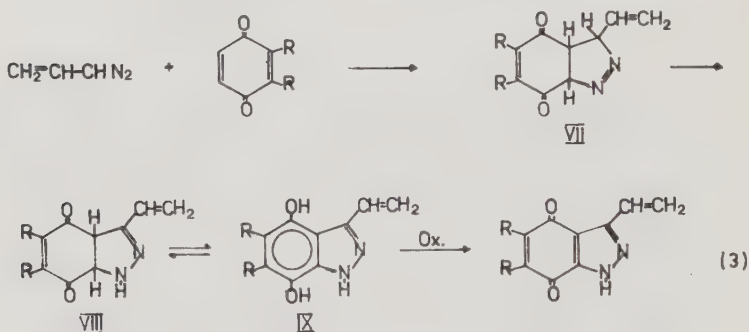
Die Umsetzung von Diazomethan zu Pyrazolochinon ist außer
mit Benzochinon und Naphthochinon²⁰⁻²⁶⁾ mit substituierten
Benzochinonen-(1.4) durchgeführt worden, worüber noch zu
berichten ist.

Weitere Synthesemöglichkeiten für Pyrazolochinone sind durch
andere 1.3-dipolare Additionen gegeben: Die Reaktion von
Sydnonen mit Benzochinon-(1.4)²⁷⁾ (1) führt unter Abspaltung
von CO₂ zu in 2 bzw. in 2- und 3-Stellung substituierten
Indazolchinonen V, die Addition von Nitrilimin, ²⁸⁾ die sich
vom Diazomethan-Tautomeren "Isodiazomethan" ableiten, er-
gibt 1.3-disubstituierte Indazolchinone VI. (2)



1.1.2 Vinylindazolchinone

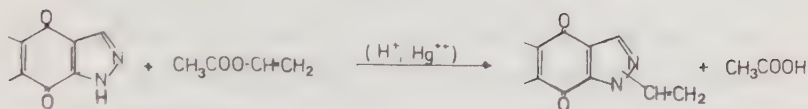
Die Darstellung von 3-Vinylindazolchinonen-(4.7) wurde in dieser Arbeit nach dem beschriebenen Verfahren¹⁵⁾ durch Addition von Vinylldiazomethan (Diazopropen-(2)) an Benzochinon-(1.4) vorgenommen.(3)



Die Reaktion der Ausgangsverbindungen wird nach umfangreichen Untersuchungen über die Addition aliphatischer Diazoverbindungen an aktivierte Mehrfachbindungssysteme durch R.Huisgen²⁹⁻³¹⁾ als 1.3-dipolare Cycloaddition beschrieben. Als synchron ablaufender Mehrzentrenprozeß³⁰⁾ erfolgt dabei nach dem Schema 2+3=5 die Addition von Vinylldiazomethan als 1.3-Dipol an das aktivierte Dipolarophil Benzochinon-(1.4). Das gebildete Δ 1-Pyrazolin VII wird über die Stufe des Δ 2-Pyrazolins VIII bzw. des tautomeren Indazolhydrochinons IX zum Indazolchinon oxydiert.

Zur Darstellung der N-Vinylindazolchinone wurde die von H.Lüssi et al.¹⁶⁾ entwickelte Methode der Umvinylieung mit Vinylacetat herangezogen, die in Gegenwart von Quecksilber-II-acetat und konz. H_2SO_4 auch bei Pyrazolochinonen¹⁵⁾

mit guter Ausbeute stattfindet.



1.1.3 Ausgangsverbindungen

a) Benzochinone-(1.4)

Die monosubstituierten Benzochinone waren leicht zugänglich: 2-Chlorbenzochinon und Toluchinon lassen sich durch Oxydation der käuflich zu erwerbenden Hydrochinone,^{32,33)}

2-Methoxybenzochinon-(1.4) aus Vanillin durch Oxydation nach I.S.Joffe und A.F.Suklima³⁴⁾ gewinnen. Sie wurden durch Umkristallisieren oder Sublimation gereinigt.

2,3-Dichlorbenzochinon-(1.4) wurde nach dem von L.F.Fieser und E.Conant³⁵⁾ angegebenen Verfahren aus Hydrochinon durch Chlorieren und Oxydation mit Chrom-VI-oxyd dargestellt.

Die Ausbeute (max. 25%) war bei einigen Ansätzen durch das in unterschiedlichen Anteilen gleichzeitig gebildete, schwer abzutrennende 2,5-Dichlorhydrochinon gemindert.

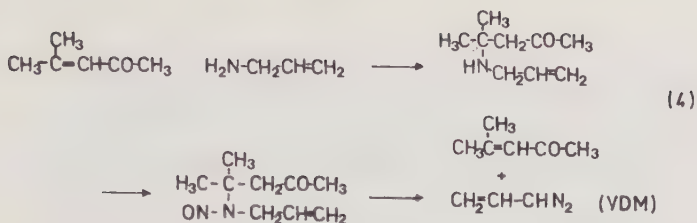
b) Vinyldiazomethan [Diazopropen-(2)]

Vinyldiazomethan (VDM) wurde außer zur Darstellung von Pyrazolochinonen auch bei der Synthese von komplexbildenden Pyrazolo-Verbindungen^{36,37)} verwandt. Daher existieren für diese Verbindungen geeignete Darstellungsverfahren, die durch Modifizierung in der Literatur beschriebener Verfahren

entstanden.

Zunächst wurde VDM nach Marx, Marx-Moll³⁸⁾ analog den klassischen Darstellungsverfahren für aliphatische Diazoverbindungen, durch Zersetzung von Nitrosoallylharnstoff mit Natriumhydroxyd hergestellt. Das Ausgangsprodukt wurde aus Allylaminhydrochlorid und Harnstoff durch anschließende Nitrosierung erhalten. Es war -entgegen anderen Angaben^{15,37)} - in der Kälte auch in Mengen bis 300g über einige Monate hin haltbar. Die Zersetzung erfolgte nach portionsweisem Zusatz von Nitroallylharnstoff zu wässriger, mit Äther überschichteter Alkalilösung. Das zuerst oft beobachtete Aufschäumen der Reaktionsmischung, nachdem etwa ein Drittel der Harnstoffmenge zugesetzt war, konnte durch stärkere Abkühlung auf -15°C vermieden werden. Nach beendetem Umsatz und dem Trocknen über Natriumsulfat und KOH wurde die rot gefärbte ätherische Vinylidiazomethanolösung sofort umgesetzt.

Das Verfahren lieferte VDM in maximal 20%iger Ausbeute, wobei der Einsatz auf die Menge von etwa 40g (0,3 Mole) Nitrosoallylharnstoff begrenzt war. Deshalb wurden zwei Methoden herangezogen, die die Darstellung von VDM aus 2-(N-Nitroso-allyl-amino)-4-oxo-2-methyl-pentan durch Zersetzung mit Natriumalkoholaten gestatten. B.Eistert³⁸⁾ beschreibt die Zersetzung mit Natrium-Cyclohexanolat, während D.W.Adamson und J.Kenner³⁹⁾ Natriumisobutylatlösung als Base verwenden.(4)

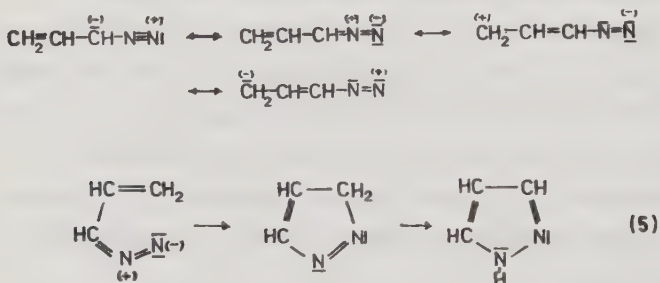


Das aus Mesityloxyd durch Umsetzen mit Allylamin und anschließende Nitrosierung darstellbare Keton wurde jeweils in ätherischer Lösung unter Stickstoff bei 40-70° C durch Alkoholat zersetzt und VDM azeotrop mit Äther überdestilliert.

Beim Vergleich beider Verfahren zeigte sich, daß die Reaktion mit Na-Cyclohexanolat meist VDM in geringerer Ausbeute ergab (max. 16%). Als Ursache kann die geringe Löslichkeit dieser Base in Äther und zusätzlich eine Oberflächeninaktivierung der Alkoholatstücke durch bräunliche Zersetzungsprodukte angesehen werden.

Die Darstellung von VDM erfolgte darum hauptsächlich in der von H.-U. Schenck³⁶⁾ beschriebenen halbkontinuierlichen Weise, wobei die Natriumisobutylatlösung während des Ablaufs der Zersetzungsreaktion mehrfach erneuert wurde. Auf diese Weise konnten bis 0,2 Mol VDM alkalifrei erhalten werden, was für die folgende Umsetzung mit Benzo- chinonen-(1.4) vorteilhaft war. Die Ausbeute wurde nach der Methode von G.D. Hurd⁴⁰⁾ durch Versetzen eines aliquoten Teils der Vinyl Diazomethanlösung mit einer bekannten überschüssigen Menge von Trinitrobenzoesäure und - nachdem die Zersetzung erfolgt war - durch Zurücktiteren der Säure mit 0,1 n Ba(OH)₂ bestimmt.

Als Folge der unter dem Einfluß der Vinylgruppe zunehmenden Mesomeriestabilisierung des Grundzustandes³⁰⁾ besitzt VDM ein geringeres Reaktionsvermögen als Diazomethan, d.h. die Bereitschaft zur Cycloaddition ist bei dieser Verbindung eingeschränkt. Dies war bei den geplanten Umsetzungen zu beachten, da sich VDM - als Konkurrenzreaktion zur Addition - intramolekular zu Pyrazol cyclisieren kann (5), wie Untersuchungen von D.W.Adamson und J.Kenner³⁹⁾ zeigen.



Der Ringschluß erfolgt, thermisch oder durch Lichteinwirkung initiiert, nach A.Ledewith et al.⁴¹⁾ als Reaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 50 Min. bei 25⁰C.

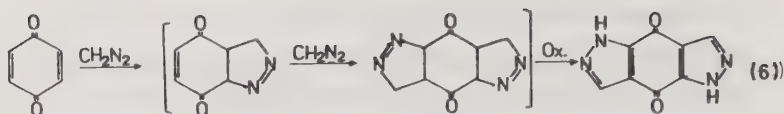
Die Durchführung der Versuche geschah deshalb in der Weise, daß die ätherische Vinyl Diazomethanolösung, nur kurze Zeit vor starker Lichteinwirkung geschützt und gekühlt aufbewahrt, bald mit dem in Äther oder Benzol gelösten Chinon umgesetzt wurde. Dazu wurden die Lösungen im volumemäßig berechneten Molverhältnis zusammen gegeben. Der Reaktionsablauf konnte durch die Intensitätsabnahme des rötlichen Farbtons (der Vinyl Diazomethanolösung in Äther) in

der gelben Chinonlösung ungefähr verfolgt werden. Nach 20-40 Minuten war die größte Menge der Diazoverbindung addiert und durch einsetzende Redoxvorgänge wurde die Lösung allmählich dunkler gefärbt, ohne daß Reaktionswärme äußerlich festzustellen war. Nach vollständiger Oxydation mit Luftsauerstoff oder wässriger Eisen-III-chloridlösung konnten die gelbkristallinen Indazolchinone abgetrennt oder auf anderem Wege aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden. Es erwies sich als unvorteilhaft, die Oxydation des zuerst gebildeten 41-Pyrazolins direkt mit überschüssigem Ausgangschinon vorzunehmen, da dann die Isolierung durch die zusätzlich entstehenden Reaktionsprodukte (Chinhydrone-Verbindungen) erschwert war.

1.2 Synthese und Eigenschaften von Indazolchinon-(4.7) und 3-Vinylindazolchinon-(4.7)

1.2.1 Reaktion von Benzochinon-(1.4) mit aliphatischen Diazoverbindungen

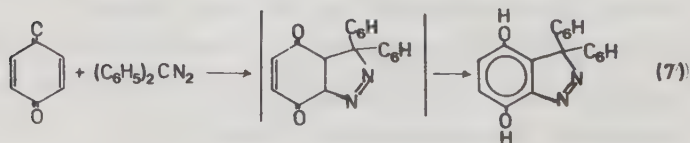
Nicht konjugierte Alkene verhalten sich gegenüber Diazoalkanen reaktionsträge:^{29,30}) in Cyclohexen gelöstes VDM wird nicht addiert.³⁷) Benzochinon-(1.4) kann aufgrund der vorhandenen CC-Doppelbindung, die durch Konjugation zu den Carbonylgruppen aktiviert sind, zweifach als Dipolarophil reagieren. Bei der Reaktion mit dem 1.3-Dipol Diazomethan entsteht so das Bispyrazolobenzochinon III.



Sie wird in der Weise formuliert, daß das als 1:1 Addukt zunächst gebildete $\Delta 1$ -Pyrazolin sofort ein weiteres Molekül Diazomethan addiert und das Bispyrazolin zum Bispyrazolochinon dehydriert wird (6).⁴²⁾

Die Reaktion mit Diazoäthan⁴³⁾ und Diazoessigester⁴²⁾ sowie mit VDM¹⁵⁾ ist analog beschrieben. Sie führt zu 3,4- oder 6-substituierten Bispyrazolochinonen, dabei muß beachtet werden, daß die Richtung, mit der das zweite Molekül der Diazoverbindung an das $\Delta 1$ -Pyrazolin addiert wird, noch nicht eindeutig festzulegen, die Struktur der Bis-Verbindungen in der angegebenen Weise daher nicht gesichert ist.⁴⁴⁾⁾

Im Gegensatz zum beschriebenen Reaktionsverlauf bei (6)) fanden L.F.Fieser und M.A.Peters,⁴⁵⁾ daß Diphenyldiazomethan und Benzochinon unter einfacher Cycloaddition zu 4,7-Dihydroxy-3,3-diphenyl-3H-indazol reagieren.



Die entsprechende Reaktion von Diazomethan mit Benzochinon-(1.4) zum Indazolchinon-(4.7) ist 1955 von C.J.P.Spruit⁴⁶⁾ beschrieben worden. Die Umsetzung ergab in geringer Ausbeute ein uneinheitliches Additionsprodukt, dessen Analysendaten zwischen den Werten des Indazolchinons und der methylsubstituierten Verbindung angegeben wurden. Die Substanz wurde analog dem von L.F.Fieser und R.G.Kennelly⁴⁷⁾ dargestellten Triacetoxymethionaphthen durch Acetylierung als N-Acetyl-4.5.7-triacetoxymethindazol charakterisiert. Dennoch ist die Reaktion von Benzochinon-(1.4) und Diazomethan auch in jüngster Zeit durch die zweifache Addition zur Bispyrazoloverbindung beschrieben worden.⁴²⁾

.2.2 Darstellung von 3-Vinylindazolchinon-(4.7)

VDM besitzt im Vergleich zum Diazomethan eine geringere Additionsbereitschaft, wie bei der Reaktion mit Acetylen-derivaten³⁶⁾ und Benzochinonen zu beobachten ist. Daher wurde der Versuch unternommen, 3-Vinyl-1H-indazolchinon-(4.7) durch einfache Cycloaddition von VDM an Benzochinon-(1.4) darzustellen. Bei der Synthese galt es durch die Auswahl geeigneter Reaktionsbedingungen sowie durch eine günstige Verfahrensweise, nach der Bildung des 1:1 Addukts, die Addition des zweiten Moleküls VDM weitgehend zu verhindern.

Beide Verbindungen wurden durch Zutropfen einer ätherischen Vinyl Diazomethanolösung in eine gekühlte Lösung von Benzochinon-(1.4) zur Reaktion gebracht. Die vorgelegte Lö-

sung enthielt, unter Berücksichtigung der im Reaktionsgemisch ablaufenden Redoxvorgänge (Oxydation der Hydrochinonzwischenstufe), die entsprechend der zugefügten Vinyl Diazomethanmenge doppelte Molzahl Chinon. Nach beendetem Umsatz konnte im dunkel gefärbten Reaktionsgemisch, neben unlöslichen 3.4 (oder 6)-Divinylpyrazolobenzochinon und Chinhydron, durch Dünnschichtchromatographie eine weitere Verbindung nachgewiesen und später als 3-Vinyl-1H-indazolchinon-(4.7) identifiziert werden. Die Isolierung gelang nach dem Abtrennen der schwerlöslichen Bispyrazolo-Verbindungen und zusätzlicher Oxydation des ätherischen Reaktionsgemisches mit wässriger Eisen-III-chloridlösung. Das von Chinhydron dunkel gefärbte Reaktionsprodukt wurde anschließend mit Äther aufgenommen und aus der zum Sieden erhitzten Mischung schied sich, unter fortschreitender Oxydation, das gelbe Vinylindazolchinon ab. Es konnte durch Absaugen von den übrigen Lösungsbestandteilen, Benzochinon und Chinhydron, getrennt werden.

Aus 10,8 g (0,1 Mol) Benzochinon-(1.4) und ca. 0,06 Mol VDM in ätherischer Lösung wurden 0,2 g (2%) 3.6(4)-Divinylbispyrazolochinon und 2,2 g (25,2%) 3-Vinyl-1H-indazolchinon-(4.7) X erhalten. Schmpkt. $175-8^{\circ}\text{C}$.

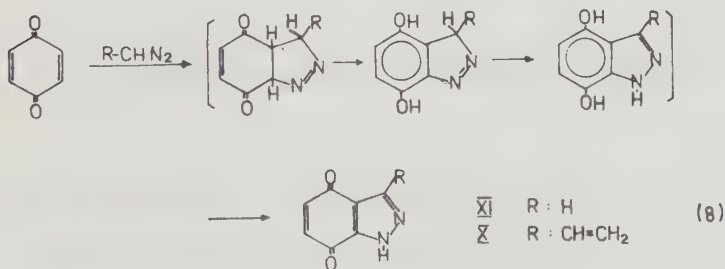
1.2.3 Darstellung von Indazolchinon-(4.7)

Nachdem die Reaktion von Benzochinon mit VDM die Vinylverbindung ergeben hatte, wurde nun die Synthese von Indazolchinon-(4.7) in analoger Weise, durch Umsetzen von Diazo-

methan mit Benzochinon, versucht. Dabei wurde wie oben beschrieben verfahren, jedoch konnte zunächst nur eine braune, Z.T. metallisch glänzende Chinhydronverbindung neben Hydrochinon isoliert werden, die durch Oxydation mit nitrosen Gasen in ein gelb gefärbtes Produkt umgewandelt wurde. Die Massenspektroskopische Untersuchung dieser Substanz zeigte die Bildung von Indazolchinon-(4.7) $m/e:148(M^+)$.

Die Isolierung des Chinons gelang dann durch längeres Erhitzen des nach Diazomethanzugabe entstehenden Addukts in Äther und Abdampfen des Lösungsmittels, wobei zuerst ein dunkler Niederschlag vorlag, der offensichtlich durch Luft-einwirkung zum gelblichen Indazolchinon-(4.7) oxydiert wurde. Die schwerlösliche Substanz ließ sich in geringer Menge aus Benzol umkristallisieren. Ausbeute: 11% Schmpkt.: $207-11^{\circ}C$ (Z.)

Der Reaktionsablauf zum Indazolchinon-(4.7) und 3-Vinyl-indazolchinon-(4.7) kann durch das folgende Reaktionsschema beschrieben werden:

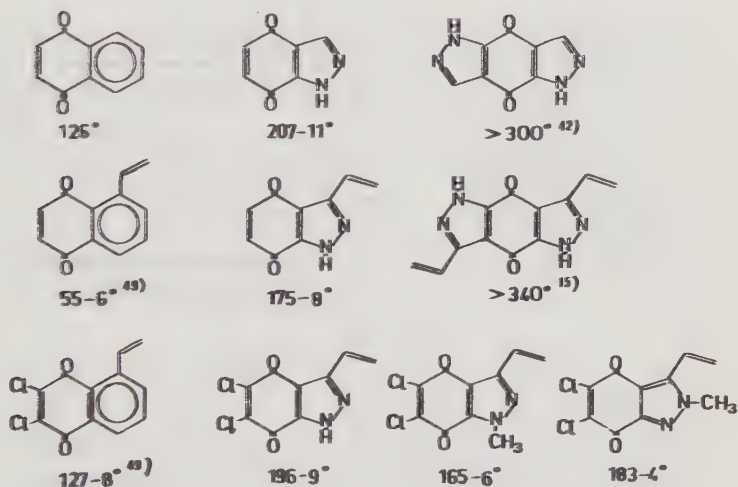


Nach der Cycloaddition zum $\Delta 1$ -Pyrazolin wird für die Folgereaktionen - irreversible Umlagerung zum tautomeren Hydrochinon, Ausbildung des quasiaromatischen Pyrazolsystems und Oxydation zum Indazolchinon-(4.7) (8) - ein Verlauf analog dem bei substituierten Benzochinonen-(4.7) angenommen.⁴²⁾ Die Reihenfolge der einzelnen Reaktionsschritte ist jedoch nicht gesichert, sie bedarf zur genauen Festlegung der Isolierung und Untersuchung der einzelnen Reaktionsstufen.

Die als Endprodukte der Reaktionsfolge isolierten Indazolchinone werden durch Elementaranalyse und IR- NMR- sowie MS-Spektren bestätigt. Das Indazolchinon (XI) weist IR-Absorptionsbanden bei 3250 (s, ν -N-H) und 1670 (s, ν C=O) auf; die entsprechenden Banden treten bei Verbindung X um 3230 (s, ν -NH) und 1658 (s, ν C=O) auf, zusätzlich sind Valenz - und Deformationsgeschwindigkeiten der Vinylgruppe bei 162 (m, ν C=O) und 998 (m, C-H) festzustellen.

Ähnlich den Pyrazolverbindungen ist bei Indazolchinonen die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken-Bindungen: $\text{>}\ddot{\text{N}}\text{-H}\cdots\cdots\text{I}\ddot{\text{N}}\text{<}$ möglich. Die Assoziation wird durch den tautomeren Übergang der N(1)H- in die energetisch verschiedene N(2)H-Form begünstigt. Beide Vorgänge sind wahrscheinlich aus der Verbreiterung der NH- (und CO-Banden) des IR-Spektrums beider Verbindungen X, XI abzulesen. Quantitativ läßt sich jedoch die Bildung dieser Wasserstoffbrücken-Bindungen aus den IR-Spektren schwer abschätzen, da der Einfluß auf die weniger intensive NH-Absorption schwächer als bei -OH-Banden ist.⁴⁸⁾ Auf das Vorhandensein dieser Bin-

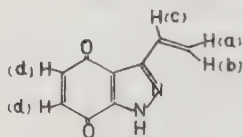
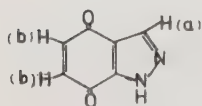
dungen deutet aber die im Vergleich zu homocyclischen Naphthochinonen geringere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie die höher liegenden, meist unscharfen Schmelzbereiche der Indazolchinone, während die N-substituierten Verbindungen einen vergleichsweise scharfen tieferen Schmelzpunkt zeigen (Tab.1).



Tab.1 Schmelzpunkte verschiedener Naphtho- und Indazolchinone [°C]

Die NMR-Spektren der Indazolchinone X, XI zeigen, daß in beiden Verbindungen die am Chinonkern gebundenen Wasserstoffatome magnetisch äquivalente Kerne besitzen. Sie erscheinen als "isochrone" Protonen -mit gleicher chemischer

Verschiebung und übereinstimmender Kopplungskonstanten - ohne weitere Aufspaltung als Singulett ebenso wie in XI das C(3)-Proton. Für Verbindung X läßt sich durch Auswertung des Spektrums der Vinylgruppe als ABX-System die Lage der einzelnen Protonensignale und Kopplungskonstanten angeben. (Tab.2)



XI	(a) s $\delta = 8,32$	(2:1)
	(b) s $\delta = 6,83$	
X	(a) dd $\delta = 5,78$	$J_{ac} = 10,5 \text{ Hz}$
		$J_{ab} = 2,2$
	(b) dd $\delta = 6,52$	$J_{bc} = 17,5$
	(c) dd $\delta = 7,06$	(3:2)
	(d) s $\delta = 6,85$	

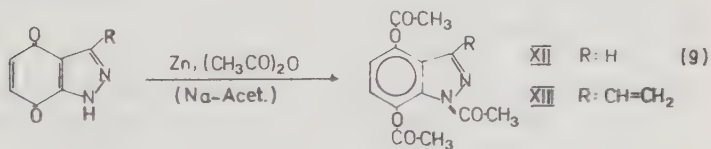
Tab.2 Protonen kernresonanzsignale der Verbindungen X und XI

Bei den Massenspektren der Verbindungen X, XI treten die Molpeaks bei $m/e:148$ und $m/e:174$ mit größter relativen Intensität im Spektrum auf. Sie sind entsprechend der Anzahl der Stickstoffatome im Molekül geradzahlig. Wie die exakte Massenbestimmung für das $(M-28)^+$ -Ion beim Benz-f-indazolchinon-(4.9) zeigt, beginnt die folgende Fragmentierung offenbar mit der Abspaltung einer CO-Gruppe aus dem Chinonsystem.

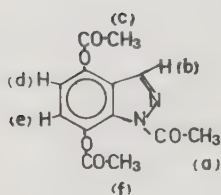
(XI) m/e:	148(100)	$C_7H_4N_2O_2$, M^+ ;	149(12),	$(M+1)^+$;
	120(15)	$C_6H_4N_2O$;	119(7)	$C_6H_3N_2O$;
		$C_4H_2N_2O$;	67(37)	$C_3H_3N_2$;
			39(4)	C_3H_3 ;
			28(7)	CO, N_2 ;
(X) m/e:	174(100)	$C_9H_6N_2O_2$, M^+ ;	175(13),	$(M+1)^+$;
	173(19)	$C_9H_5N_2O_2$;	146(17)	$C_8H_6N_2O$;
	145(11)	$C_8H_5N_2O$;	120(6)	$C_6H_3NO_2$;
			89(10)	
	67(32)	$C_3H_3N_2$;	63(7)	
			54(27)	C_3O ;
			39(5)	C_3H_4 ;
	27(6)	C_2H_3 ;		

Infolge der aciden NH-Funktion sind die Indazolchinone X, XI in wässrigen Alkalihydroxyden löslich, werden aber im Gegensatz zu Bispyrazolochinonen schnell unter Braunfärbung der zuerst gelben Lösungen zersetzt.

Durch reduzierende Acetylierung werden sie in die N (1)-Acety lindazolhydrochinonacetate XII, XIII umgewandelt. (9)



Eine Acetylierung am C(5) oder C(6) des Indazolchinon, wie sie von C.J.P. Spruit^{4,6)} unter den Bedingungen der Acetylierung mit Acetanhydrid und Zinkchlorid bzw. konz. H_2SO_4 beobachtet wurde, fand dagegen bei der Reduktion des in Acetanhydrid suspendierten Indazolchinons mit Zinkstaub, unter Zusatz von Na-Acetat nicht statt. Das Kernresonanzspektrum zeigt die Signale zweier Aromaten-Protonen (d), (e) als Dublett:



XII	δ -Werte in CDCl_3		δ -Werte in d-Aceton	
	(a)	s 2,74	s	2,70
	(b)	s 8,06	s	8,35
	(c), (f)	s 2,38	s	2,30, 2,37
	(d), (e)	s 7,18	d	7,26 $J_{de}=2\text{Hz}$

Protonen kernresonanzsignale der
Verbindung XII

In Aceton statt Chloroform gelöst, wird eine weitere Aufspaltung der Methylprotonensignale sichtbar. Neben dem Signal des am Stickstoff (1) gebundenen (a) treten zwei Methylprotonensignale der O-Acetylgruppe auf.

Die Massenspektren der Acetate XII, XIII zeigen die bei anderen Phenolestern und N-acetylierten Verbindungen beobachtete Abspaltung von Keten m/e 42.^{5a}) Sie erfolgt entsprechend der Anzahl der Acetylgruppen, vom Molpeak ausgehend, jeweils in drei Stufen bis $(M-3 \text{ CH}_2=\text{C}=\text{O})$.

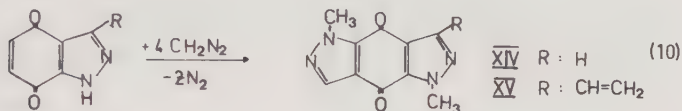
Verb. XII 276(14) $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$, $M^\oplus$: 235 (8), 234 (32) $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$,
193(23), 192(82) $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$, 151(33), 150(100)
 $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, 149(20), 121(9), 95(13), 67(11)
43(49) $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$,

Verb. XIII 302(11) $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_5$, $M^\oplus$: 260 (19) $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$,
218(62) $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$, 176(100) $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$,
43(69) $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$,

1.3.1 Addition von Diazomethan an Indazolchinone-(4,7)

Durch erneute Reaktion mit Diazomethan im Überschuß entstehen aus den zuvor isolierten Verbindungen X, XI das be-

reits beschriebene zweifach methylierte Bispyrazolobenzochinon XIV ⁴³⁾ sowie die in 3-Stellung vinylierte Verbindung XV. (10) Die Richtung der Addition des zweiten Moleküls Diazomethan ist unbestimmt, daher wird die Struktur der Reaktionsprodukte analog der Verbindung III "kreuzsymmetrisch" angegeben. ⁴²⁾



Gleichzeitig wird gezeigt, daß auf diesem Wege, durch schrittweise Addition verschiedener aliphatischer Diazoverbindungen an Benzochinon-(1.4), die Synthese unsymmetrisch substituierter Bispyrazolobenzochinone möglich ist.

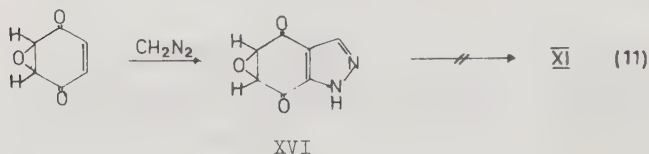
Bei der Reaktion von Diazomethan mit 2.5-Di-tert.-Butyl-benzochinon-(1.4) wurde kürzlich von W. Rundel und P. Kästner ⁵¹⁾ ebenfalls erst das Monoprodukt, dann das Bispyrazolin erhalten.

3.2 Weitere Syntheseveruche

Wird eine CC-Doppelbindung im Benzochinon-(1.4) blockiert, so sollte die Cycloaddition von aliphatischen Diazoverbindungen an derartige Verbindungen und die anschließende Abspaltung der "Schutzgruppe" ebenfalls zu Indazolchinonen führen.

Benzochinonepoxyd, dessen Epoxydring mit Kaliumjodid und

Eisessig leicht abzuspalten ist¹⁵⁾ ergab bei der Reaktion mit Diazomethan ein instabiles Addukt, dem nach Analyse und Massenspektrum die Struktur XVI zuzukommen scheint. (11) Die Substanz konnte jedoch nicht in das Indazolchinon umgewandelt werden.



Stattdessen wurde, beschleunigt durch Methanolzusatz, ein rötlich gefärbtes Produkt erhalten. Gleichgefärbte Substanzen fielen bei Oxydationsversuchen der Reaktionsprodukte von Diazomethan und Benzochinon-(1.4) an, z.B. bei der Behandlung mit Kaliumdichromatlösung und Eisessig; sie wurden nicht näher untersucht. Aus den Addukten von Cyclopentadienchinon-Vinyldiazomethan ließ sich unter den Bedingungen der Retro-Diels-Alder Reaktion das 3-Vinyl-indazolchinon-(4.7) nicht gewinnen. Ebenso verliefen Versuche negativ, ausgehend vom 5.6-Dichlor-3-vinyl-1H-indazolchinon,¹⁸⁾ durch Enthalogenieierung nach in der Literatur bekannten Verfahren die 3-Vinylverbindung zu erhalten.

1.4 Substituierte 3-Vinylindazolchinone-(4.7)

1.4.1 a) Reaktion von VDM mit 2-Methyl-, 2-Methoxy- und 2-Chlorbenzochinon-(1.4)

Von monosubstituierten Benzochinonen-(1.4) ist bekannt, daß

sie, ähnlich wie Benzochinon-(1.4), als Dipolarophile Diazomethan addieren. Dies geschieht beim Toluchinon und 2-Methoxychinon an der substituentenfreien π -Bindung,^{4 6)} während für 2-Chlor-, 2.5-Dichlor- sowie 2.5-Dimethyl-benzochinon-(1.4) bisher nur die zweifache Addition von Diazomethan zu Bispyrazolinverbindungen beschrieben ist, aus denen unter Halogenwasserstoffabspaltung Bispyrazolobenzochinon bzw. unter Stickstoff-Eliminierung Durochinon gebildet wird.^{4 2, 4 3)}

Zur Reaktion der in 2-Stellung substituierten Benzochinone-(1.4) $R = -Cl, -OCH_3, -CH_3$ mit VDM, werden Lösungen von 0,02-0,08 Mol Chinon in Äther oder Benzol mit einer fast äquivalenten Menge ätherischer Diazolösung versetzt. Ein geringer Überschuß an Chinon soll dabei die zweifache Cycloaddition zu Bispyrazolo-Verbindungen verhindern. Die Addition kann durch das langsame Verschwinden der rötlichen Färbung (VDM) zeitlich verfolgt werden, wobei zu beobachten ist, daß die Umsetzung beim 2-Chlorbenzochinon-(1.4) am schnellsten verläuft und nach ca. 30 Min. beendet ist (12). Die monosubstituierten 3-Vinylindazolchinone-(4.7) XVII, XVIII werden aus der Lösung in der angegebenen Weise isoliert, ebenso wie das schwer lösliche XIX .



R	Schmelzpkt. [°C]	Ausb. [%]	
-Cl	188-91	39	XVII
-OCH ₃	268-72	25	XVIII
-CH ₃	230-3	33	XIX

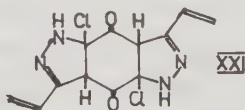
Wie die spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigt, erfolgt die Addition des VDM an der unsubstituierten CC-Doppelbindung der monosubstituierten Benzochinone-(1.4). Bei anderem Reaktionsverlauf hätten sowohl die Massen- wie auch die Kernresonanzspektren zusätzlich zwei Wasserstoffatome anzeigen müssen. Der gefundene Reaktionsablauf mit VDM ist demnach gegenüber der Reaktion von Diazomethan mit 2-Chlor-benzochinon-(1.4) verschieden, bei 2-Methyl- und 2-Methoxybenzochinon analog.^{4,3,4,6}) Die Addition von VDM an der unsubstituierten Seite des Chinokerns steht im Einklang mit der Beobachtung, daß bei halogensubstituierten Alkenen die Additionsbereitschaft gegenüber 1,3-Dipolen vermindert ist, wie es allgemein bei der Einschränkung der Polarisierbarkeit von Doppelbindungen durch Substituenten beobachtet wird.³⁰)

Die aus den Reaktionsgemischen isolierten Verbindungen XVII-XIX ließen sich durch Umkristallisieren, Sublimation und chromatographische Trennverfahren nicht in die Stellungsisomeren 5- bzw. 6-substituierten-3-Vinylindazolchinone-(4.7) auftrennen. Im Gegensatz zur beschriebenen Reaktion von Toluchinon mit Diazomethan,^{4,6}) deutet jedoch nach der Addition von VDM eine Aufspaltung der Protonensignale im NMR-Spektrum von XIX auf das Vorliegen eines Isomeren-gemisches hin. Eine entsprechende Aufspaltung wird bei den Verbindungen XVII und XVIII nicht beobachtet und hier eine richtungsspezifische Addition von VDM an das substituierte Benzochinon angenommen. Die im Vergleich zum Diazomethan

Die geringe Differenz der angegebenen charakteristischen Spektren-Daten dieser Isomeren verhindert jedoch, sie zur genaueren Identifizierung der hier dargestellten Vinylverbindungen heranzuziehen.

Wie bei der Reaktion mit Diazomethan ist aber auch die Addition von VDM (im Überschuß) an die chloresubstituierte Seite des Benzochinons zu beobachten: Mit 2.5-Dichlorbenzochinon läßt sich die Dichlor-bispyrazolin-Verbindung XXI isolieren.

(Die Struktur von XXI wurde analog III formuliert)

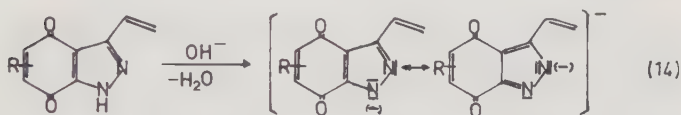


Die Beeinflussung der Addition aliphatischer Diazoverbindungen an Benzochinone(1.4) durch verschiedene Substituenten am Chinonkern zu erkennen, muß weiteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

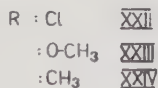
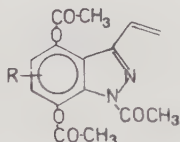
1.4.2 b) Eigenschaften monosubstituierter 3-Vinylindazolchinone-(4.7)

Die substituierten Indazolchinone-(4.7) zeigen in ihren Eigenschaften ein abgestuftes Verhalten, entsprechend dem Einfluß des Substituenten. In der Reihenfolge XVII, XIX, XVIII (-Cl, -CH₃, -OCH₃) nimmt parallel mit dem Ansteigen der Schmelz- bzw. Zersetzungstemperatur die Löslichkeit dieser

Verbindungen in organischen Lösungsmitteln stark ab, während ebenso die Stabilität gegenüber Alkalihydroxyden zunimmt. Insbesondere das Methoxy-3-vinylindazolchinon-(4.7) erweist sich gegenüber wässrigen Alkalilösungen als resistent. Es wird nach Ansäuern der alkalischen Lösung unzersetzt zurückerhalten. Die im alkalischen Medium durch Protolyse entstehenden Anionen der Indazolchinone färben die wässrige Lösung rot. (14)



Die Vinylindazolchinone lassen sich durch reduzierende Acetylierung⁴⁵⁾ in die N (1)-acetylierten Indazolhydrochinonacetate XXII, XXIII und XXIV überführen.

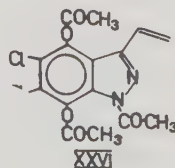
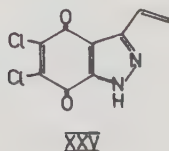


Diese Verbindungen zeigen in den NMR-Spektren ebenfalls für beide O-Acetylgruppen ein unterschiedliches Signal der Methylprotonen, wie es zuerst beim Indazolhydrochinonacetat beobachtet werden konnte. Daher wurde der Versuch unternommen, mit Hilfe der Spektren anderer, verschieden substituierter Indazolhydrochinonacetate, über die unterschiedli-

che chemische Verschiebung dieser Signale die Stellung der Substituenten am monosubstituierten Indazolchinonsystem zu erkennen. Das schlechte Lösungsverhalten einiger Verbindungen und die daraus resultierende Ungenauigkeit der Spektren läßt eindeutige Aussagen jedoch nicht zu.

1.5 Darstellung und Eigenschaften dichlorsubstituierter Vinylindazolchinone.

5.6-Dichlor-3-vinylindazolchinon-(4.7) XXV, das bereits in der Diplomarbeit¹⁸⁾ dargestellt werden konnte, zeichnet sich durch Eigenschaften aus, die derartige Verbindungen zur Synthese von Redoxharzen geeignet erscheinen lassen. Es ist, ebenso wie die unvinylierte Verbindung^{20,43)} weitgehend beständig gegenüber Oxydationsmitteln und wässrigen Alkalihydroxyden, besitzt im Vergleich zu anderen Vinylindazolchinonen¹⁵⁾ ein erhöhtes Redoxpotential und ist über die Stufe des N(1)-Acetylvindazolhydrochinonacetats XXVI polymerisierbar.¹⁸⁾ Daher wurden zunächst weitere dichlorsubstituierte Vinylindazolchinone-(1.4) dargestellt und deren Eigenschaften, insbesondere die Polymerisationsfähigkeit untersucht.



Als Ausgangssubstanz dienten Verbindungen XXV und das 5.6-Dichlorindazolchinon-(4.7) II, das von K.Pfleger⁴³⁾ durch Addition von Diazomethan an 2.3-Dichlorbenzochinon-(1.4) erhalten wurde. Es wurde in gleicher Weise hergestellt, wobei die Umlagerung des zuerst farblosen, dann unter Chinhydron-Bildung violett gefärbten Produkts zum Chinon durch Erhitzen in Aceton beschleunigt werden konnte. Schmpkt. 304-6⁰ C

5.6-Dichlorindazolchinon-(4.7) II vermag in zweifacher Weise mit Diazomethan unter Stickstoffeliminierung zu reagieren: 1. erfolgt eine Reaktion in ätherischer Lösung unter Zusatz von Alkohol an der hetero-Doppelbindung der Carbonylgruppe unter Bildung eines Epoxymethylens.⁴³⁾ Dieser Reaktionsablauf ist auch bei tetrasubstituierten Benzochinonen-(1.4) und bei dem mit Verbindung II vergleichbaren homocyclischen 2.3-Dichlornaphthochinon-(1.4) bekannt.^{42,43)} 2. Wird das Dichlorindazolchinon durch Diazomethan N-methyliert. K.Pfleger⁴³⁾ erhielt auf diese Weise eine Methylverbindung, bei der die Strukturaufklärung und eindeutige Zuordnung durch oxydativen Abbau zur entsprechenden Pyrazolocarbonsäure jedoch nicht gelang.

Beim Zusammengeben von VDM mit XXV, ebenso bei der Synthese anderer 3-Vinylindazolchinone-(4.7) aus VDM und Benzochinonen-(1.4), konnten derartige Verbindungen nicht isoliert werden, so daß ein zu I. bzw. 2. (s.o.) analoger Reaktionsablauf mit VDM ausgeschlossen werden kann. Offensichtlich schwächt die Mesomerie-Stabilisierung auch die Alkylierungsfähigkeit dieser Diazoverbindung, so daß es auf diesem Wege

auch nicht möglich ist, die am sekundären Stickstoffatom des anellierten Pyrazolsystems alkylierungsfähigen Indazolchinone in die entsprechenden N-Vinylverbindungen umzuwandeln. Dagegen gelingt es mit Vinylacetat, die zur 3-Vinylverbindung XXV isomeren N-Vinyl-5.6-dichlorindazolchinone-(4.7), sowie, ausgehend vom XXV, die 1.3- und 1.2-Divinyl-Verbindungen herzustellen.

Das von H.Lüssi et al.¹⁶⁾ bei der Darstellung von N-Vinylbenzimidazol und N-Vinylsaccharin entwickelte Verfahren bringt die Ausgangsverbindungen mit Vinylacetat in Gegenwart von Quecksilber-II-acetat und katalytischen Mengen konzentrierter Schwefelsäure zur Reaktion, wobei protonenkatalysiert über eine Organo-Quecksilberverbindung die Umvinylie-¹⁵⁾ rung stattfindet. Die Methode wurde bereits von G.Ramlow zur N-Vinylie-¹⁵⁾ rung von Pyrazolochinonen angewandt.

Zur Darstellung wurden 0,01-0,04 Mole der Ausgangsverbindung in Vinylacetat gelöst, dem zuvor 0,5 g Quecksilber-II-acetat und 0,2 ml konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt worden waren. Nach dem Zusammengeben der Komponenten lief die Reaktion selbsttätig unter schwachem Erwärmen an, wurde dann durch Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 50-60⁰ C beschleunigt und nach ca. 4 Stunden beendet. Zur Isolierung der Vinylverbindungen wurde jeweils das Reaktionsgemisch in Chloroform gelöst, die entstandene Essigsäure zusammen mit den Katalysatoren und dem überschüssigen Vinylacetat sowie wenig Ausgangschinon durch Auswaschen abgetrennt und in der Chloroformlösung die isomeren N(1)-,

N(2)-Vinylverbindungen Dünnschicht-chromatographisch nachgewiesen. Sie konnten durch Säulenchromatographie an Silicagel (0,2-0,05 mm) getrennt werden, wobei die N(1)-substituierte Verbindung stets die schneller wandernde Zone bildete und deshalb zuerst erhalten wurde. Auf diese Weise gelang es, die Dichlorvinylindazolchinone XXVII-XXX zu isolieren. Sie wurden aus Methanol oder Alkohol umkristallisiert.

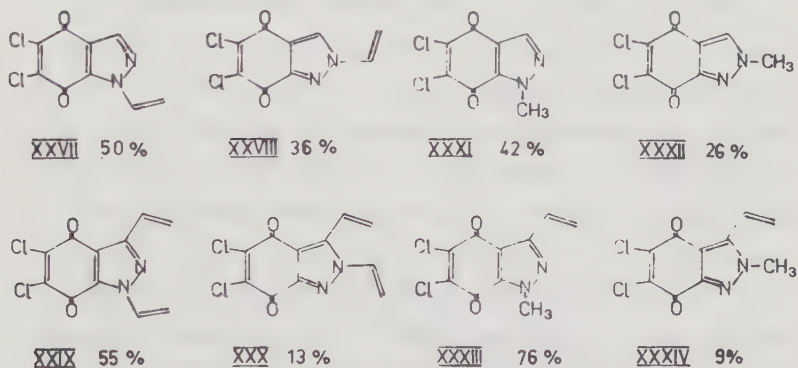


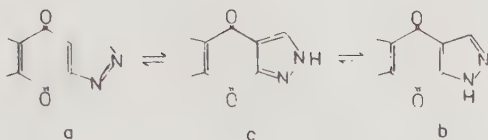
Tabelle 3. Durch N-Alkylierung von II und XXV gebildete Reaktionsprodukte und -ausbeuten

In Tabelle 3 sind auch die durch Umsetzung mit Dimethylsulfat in wässriger KOH schon dargestellten 5,6-Dichlor-N(1)- und -N(2)-3-vinyl-indazolchinone-(4.7) XXXIII, XXXIV¹⁸⁾ an-

geführt. Dieselbe Reaktion ergab nun aus II die N-Methylverbindungen XXXI und XXXII, die aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit getrennt werden konnten, nachdem die chromatographische Auftrennung an Kieselgel und Aluminiumoxyd erfolglos verlaufen war. Da die Schmelzpunkte der umkristallisierten Verbindungen XXXI, XXXII wesentlich höher liegen als beim Reaktionsprodukt von II mit Diacetheran,¹³⁾ kann angenommen werden, daß bei dieser Umsetzung ebenfalls ein Isomerengemisch gebildet wird.

Die Daten in Tabelle 3 zeigen, daß aus XXV, wie bei der Alkylierungsreaktion anderer 3-Vinylpyrazolochinone,¹³⁾ bevorzugt das N(1)-Isomere entsteht, während der Anteil der N(2)-Verbindungen größer ist, die aus dem in 3-Stellung unsubstituierten Dichlorindazolchinon II gebildet werden. Der begünstigte Reaktionsablauf hinsichtlich der Bildung eines der beiden N-Isomeren kann daher auch sterisch begründet sein.

Als Ursache für die Bildung der Strukturisomeren wird das Auftreten der tautomeren Formen 3H-, 2H- und 1H-Indazolchinon a-c angesehen, wobei insbesondere die Tautomeren b und c, früher als Isoindazol- und Indazolchinon (c) bezeichnet, zu berücksichtigen sind. Durch Protonenwanderung zum Stickstoff, unter gleichzeitiger Änderung des Bindungszustandes, wird bei diesen (b,c) gegenüber a jeweils im heterocyclischen Ring der energetisch begünstigte aromatische Zustand hergestellt.



Isomere N-Alkylverbindungen wurden zuerst von K.v.Auwers⁵²⁾ im Jahre 1920 bei der Methylierung von Indazolchinon im alkalischen Medium beobachtet, später konnten R.Huisgen und H.J.Koch bei der Reaktion von 5-Nitroindazol mit Diazomethan ebenfalls ein Isomerengemisch erhalten.⁵³⁾

Bei der gleichartigen Umsetzung mit Pyrazolochinonen erhielten L.F.Fieser und M.A.Peters⁴⁵⁾ aus Naphthopyrazolochinonen mit Dimethylsulfat im alkalischen Medium eine in Alkali unlösliche Verbindung, der sie die Struktur eines N(1)-Methylpyrazolonaphthochinons zuschrieben. Das zweite Methylisomere, von W.J.Awad und A.Boulos⁵⁴⁾ gefunden, wurde zunächst als O-Methylverbindung (Methyläther) angesehen.

Inzwischen hatten jedoch H.Brochmann et al.⁵⁵⁾ unter Berücksichtigung der tautomeren Formen b und c, diese Methylverbindungen in ihrer Struktur als N(1)- und N(2)-Methylpyrazolonaphthochinone erkannt, indem sie diese Verbindungen chromatographisch auftrennen und durch Vergleich mit dem über die Addition von N-Methylsydnon an Naphthochinon hergestellten N(2)-Methylisomeren zuordnen konnten.

Die Strukturzuordnung der dargestellten Vinylindazolchinone erfolgte zunächst anhand der von H.Brockmann et al.⁵⁵⁾ genann-

ten unterschiedlichen Eigenschaftsmerkmale, wonach das N(1)-Isomere zuerst schmilzt, eine tiefere Farbe sowie eine bessere Löslichkeit zeigt. Diese Eigenschaftsunterschiede zeigen in auffallender Weise ebenfalls die dargestellten N-Vinylverbindungen. Die N(2)-Isomeren sind hellgelb bis gelb gefärbt, die N(1)-Vinyl- und -Methylverbindungen XXVII, XXXIII orange und die 1.3-Divinylverbindung XXIX kristallisiert aus Methanol in roten Nadeln. Der bei XXIX vergleichsweise zur 1.2-Divinylverbindung XXX erhöhte Schmelzpunkt kann durch teilweise Polymerisation beim Erwärmen der Substanz erklärt werden, die als einzige in der Reihe der dargestellten Dichlorindazolchinone in Lösung radikalisch polymerisierbar ist. (Vergl. S.57)

Die von G.Ramlow¹⁵⁾ für N-isomere Pyrazolochinone angegebenen charakteristischen IR-Banden im Bereich von 920 cm^{-1} bzw. 970 cm^{-1} konnten dagegen bei allen dichlorsubstituierten Indazolchinonen nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Stattdessen ergibt die Betrachtung der IR-Spektren der N(1)-, N(2)-substituierten Methyl-, Mono- und Divinyl-dichlorindazolchinone-(4.7) einen anderen Hinweis für die Strukturzuordnung der isomeren Verbindungen: Ebenso wie kürzlich von E.Graudenz³⁷⁾ bei N(2)-substituierten Vinylpyrazolonaphthazarinen beobachtet, ist bei allen N(2)-substituierten 5.6-Dichlorindazolchinonen eine Aufspaltung der γ -CO-Bande festzustellen, d.h. anstelle der bei Indazolchinonen-(4.7) im Bereich von $1650\text{--}1690\text{ cm}^{-1}$ auftretenden einfachen Absorptionsbande, hervorgerufen durch C=O-Valenz-

schwingungen, werden in den IR-Spektren der N(2)-Isomeren zwei scharfe Absorptionsmaxima erhalten, die den Chinoncarbonylgruppen zugeordnet werden können.

Verbdg.	Schmpkt. [$^{\circ}\text{C}$]	$\nu\text{-CO cm}^{-1}$	Farbe
XXVII	183-4	1683	rötlich gelb
XXVIII	230-2	1698, 1682	hellgelb
XXIX	175-6	1687	rot
XXX	155-7	1694, 1670	gelb
XXXI	202-4	1684	gelb
XXXII	255-8	1707, 1681	hellgelb
XXXIII	162-5	1682	dunkelgelb
XXXIV	181-3	1695, 1676	gelb

Tabelle 4. Charakteristische Daten der N(1)- und N(2)-isomeren Verbindungen XXVII - XXXIV

E.Graudenz³⁷⁾ führt das Auftreten der nahezu gleich intensiven doppelten CO-Banden auf eine unterschiedliche Beeinflussung der Carbonylgruppen durch die π -Elektronen der benachbarten -C=C- und -C=N- Bindungen zurück, während bei den N(1)-Isomeren die geringen Unterschiede in der Polarisierungstendenz der -C-C- und -C-N- Bindungen eine Wechselwirkung der σ -Bindungen mit den CO-Gruppen im IR-Spektrum nicht sichtbar werden lassen.³⁷⁾

Von Untersuchungen an ungesättigten Ketonen ist bekannt, daß die konjugierend zur Carbonylgruppe angeordneten π -Bindungen eine Verschiebung der CO-Valenzschwingungen zu kleineren Frequenzen bewirken.⁵⁶⁾ In gleicher Weise ist auch ein

Einfluß auf die CO-Gruppen der N(2)-Verbindungen möglich, wobei sich der beobachtete Effekt aus der unterschiedlichen Delokalisierbarkeit der π -Elektronen in den -C=C- und -C=N- Bindungen, bedingt durch die verschiedene Elektronegativität von Kohlenstoff und Stickstoff, ergeben kann. Damit in Einklang, ist aus der Differenz der Standard-Redoxpotentiale von N(1)- und N(2)-Isomeren bei den letzteren eine stärkere Beeinflussung des Chinonsystems durch den quasiaromatischen Pyrazolring abzulesen. (vergl. S. 52) Dagegen kann ein Einfluß der 3-Vinylgruppe, die in N(2)-Verbindungen konjugierend zu einer CO-Gruppe angeordnet ist, ausgeschlossen werden, da die Aufspaltung der Carbonylbande auch bei den in 3-Stellung unvinylierten Verbindungen XXVIII und XXXII zu beobachten ist und zudem bei zunehmender Konjugation die Frequenzverschiebung rasch einem Grenzwert zustrebt.⁵⁶⁾

Aus den Dichlorindazolchinonen wurden mit Acetanhydrid und Zinkstaub in der beschriebenen Weise (S.29) die radikalisch polymerisierbaren Indazolhydrochinonacetate dargestellt.

Ausgangsverbdg.	Hydrochinonacetat	Schmpkt. [° C]	Ausb. [%]
XXVII	XXXVIII	204-16	88
XXVIII	XXXIX	162	80
XXIX	XL	190-2	82
XXV	XXVI ¹⁸⁾	170-2	83
XXXIII	XLI	168-9	80

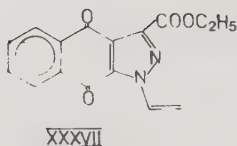
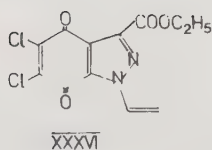
1.6 Darstellung und Eigenschaften von 3-Carbäthoxy-1-vinyl-indazolchinonen-(4.7)

Zur Untersuchung der Polymerisationsfähigkeit von 3-Carbäthoxy-vinylindazolchinonen wurden diese Verbindungen durch Addition von Diazoessigsäureäthylester und anschließende Reaktion mit Vinylacetat dargestellt.

L.F.Fieser und M.A.Peters beschrieben die Addition von Diazoessigester und Naphthochinon zu 3-Carbäthoxy-benz-f-indazolchinon-(4.7).⁴⁵⁾ Ebenso ergab nun die Reaktion von 2.3-Dichlorbenzochinon mit dieser Diazoverbindung die Verbindung XXXV. Die Umsetzung erfolgte im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Additionen von Diazomethan und VDM an Chinone in einem zum Rückfluß erhitzten Benzol-Methanol-Lösungsgemisch (1:1). Nach 4 stündigem Erhitzen konnte das 5.6-Dichlor-3-carbäthoxyindazolchinon XXXV durch Einengen des Reaktionsgemisches und Umkristallisation aus Äther rein erhalten werden. Schmpkt. $162-3^{\circ}\text{C}$ Ausb. 36%.

Die Verbindung zeigt ein zu XXV analoges chemisches Verhalten. Wie schon bei der Einführung der Vinylgruppe zu beobachten war, wird auch durch den Carbäthoxy-Rest die Löslichkeit von XXXV im Vergleich zum, in organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslichen, 5.6-Dichlorindazolchinon-(4.7) beträchtlich erhöht.

Die folgende Umsetzung mit Vinylacetat ergab die gewünschten N-Vinylmonomeren XXXVI und XXXVII.

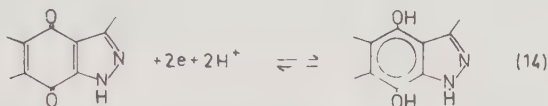


Die zur Darstellung von II, XXV und XXXVI angegebenen Reaktionsbedingungen bei der Addition von Diazomethan, VDM und Diazoessigester an 2,3-Dichlorbenzochinon-(1.4) lassen die unterschiedliche Reaktivität dieser Diazoverbindung erkennen. R.Huisgen²⁹⁾ berichtet über eine Abnahme der Additionsbereitschaft in der Reihenfolge Diazomethan > Diphenyldiazomethan > Diazoessigester > Diazoketon > α -Diazo- β -dicarbonylverbindungen. Als Ursache hierfür wird, durch den jeweiligen Substituenten des Diazokohlenstoffs bedingt, eine zunehmende Mesomeriestabilisierung des Grundzustandes angesehen.³⁰⁾ Besonders die Einführung von Carbonylgruppen in diese Diazoverbindungen vermindert das Reaktionsvermögen, sind zwei Carbonylfunktionen im Molekül vorhanden, erfolgt keine Addition.

In gleicher Weise wird von der Addition von Diazoessigester an Naphthazarindiacetat berichtet, die bei 0,1 molarem Einsatz der Ausgangsverbindungen optimal innerhalb von 5 Tagen erfolgt.³⁷⁾ Bei diesen langsam ablaufenden Cycloadditionen ist zu beachten, daß die Oxydation der Hydrochinonzwischenstufe ca. 50% des Ausgangschinons verbraucht, wie L.F.Fieser und J.L.Hartwell zeigen konnten.³⁷⁾

2. Redox-Potentiale von Vinylindazolchinonen-(4.7)

Indazolchinone-(4.7) stellen reversible Redoxsysteme dar (14), deren Einzelpotential (Gleichgewichts-Galvanispannung) in wässriger Lösung bei konstanter Temperatur durch die Beziehung (15) angegeben wird.



$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{R}{n} \frac{T}{F} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (15)$$

Bei gleicher Aktivität beider Redoxstufen ($a_{\text{ox}} = a_{\text{red}}$) ist das Einzelpotential ϵ identisch mit dem Standard-Potential ϵ_0 .

Da ϵ , wie ϵ_0 , prinzipiell nicht meßbar ist, wird die elektromotorische Kraft (EMK) der unbekannten Halbzelle mit Hilfe einer Halbzelle definierten Potentials (Normal-Wasserstoffelektrode, Kalomel-Elektrode) bestimmt und ein Bezugswert erhalten, der das Normalpotential E_0 des Redoxsystems unter bestimmten äußeren Bedingungen angibt. Sofern eine mögliche Dissoziation, Semichinon- und Komplexbildung außer Betracht gelassen wird, ergibt sich für das genannte Redoxsystem das gegen eine Bezugselektrode meßbare Einzelpotential E (16).

$$E = E_0 + \frac{R}{2} \frac{T}{F} \ln \frac{a_{\text{Ind.Ch.}}}{a_{\text{Ind.Hyd.Ch.}}} + \frac{R}{2} \frac{T}{F} \ln a_{H^+}^2 \quad (16)$$

Die Bestimmung der Mittelpunktpotentiale der Indazolchinone-(4.7) erfolgte wegen der langen Zeiten bis zur Gleichgewichtseinstellung bei oxydativer Titration auf reduktivem Wege durch potentiometrische Titration unter Verwendung von Titan-III-chlorid.^{15, 58)} Hierbei waren nach Zugabe des Reduktionsmittels die Potentiale in der Regel schon nach 5-10 Min. konstant, so daß die Titerbeständigkeit der Titan-III-lösung im Verlauf der Messung gewährleistet war.

Die Verbindungen wurden in Mengen von 0,1 Mol in Eisessig-Wasser (1:1) gelöst und bei 20°C unter Stickstoff nach definiertem Zusatz von 0,2-0,4 ml ca. 0,04 n Titan-III-chloridlösung schrittweise das sich einstellende Gleichgewichtspotential des Systems gegen eine gesättigte Kalomel-Bezugselektrode $E_{0, 20^{\circ}\text{C}} : 244 \text{ mV}^{59)}$ gemessen. In einem Parallelversuch wurde die Änderung des pH-Wertes während der Titration mittels einer pH-Glaselektrode verfolgt und über die Beziehung $\frac{RT}{nF} \ln [\text{H}_3\text{O}^+] = -58,14 \cdot \text{pH} [\text{mV}]$ aus dem graphisch dargestellten Titrationsverlauf das auf pH 0 bezogene Standard-Redoxpotential E_0 abgelesen. Die Differenz der Potentialwerte bei 25 bzw. 75%iger Reduktion zum Mittelpunktpotential ergab jeweils definitionsgemäß das Indexpotential E_1 .

Übereinstimmend mit Beobachtungen bei der Titration von Indazolchinonen-(5.6)⁶⁰⁾ wurde bei der Auswertung der Meßergebnisse ein dem Redoxgleichgewicht überlagertes Säure-Base-Gleichgewicht nicht berücksichtigt. Die Protolyse der NH-aciden Verbindungen tritt wegen der hohen pK_a -Werte von

Pyrazolochinonen³⁷⁾ erst im pH-Bereich >7 ein, während sich der pH-Wert der Titrationslösung durch den periodischen Zusatz von salzsaurer Ti^{3+} -Lösung von 1,30 nach 0,8 hin verändert. Gleiches kann für die entstehenden Hydrochinone angenommen werden. Der Verbrauch an Titrierflüssigkeit entsprach jeweils der für einen bivalenten Redoxvorgang zu erwartenden Menge. Die Standard-Redoxpotentialwerte der verschiedenen Indazolchinone sind in Tabelle 5 angeführt.

	Verbdg.	E_0	$E_1^{25\%}$	$E_1^{75\%}$
Indazolchinon-(4.7)	XI	453	13	14
3-Vinylindazolchinon-(4.7)	X	448	13	14
5(od.6)-Chlor-3-vinyl-Ind.	XVII	459	14	16
5(od.6)-Methoxy-3-vinyl-Ind.	XVIII	341	14	15
5(od.6)-Methyl-3-vinyl-Ind.	XIX	387	15	15
5.6-Dichlor-1-vinyl-Ind.	XXVII	448	14	15
5.6-Dichlor-2-vinyl-Ind.	XXVIII	442	14	15
5.6-Dichlor-3-vinyl-Ind.	XXV	457	14	16
5.6-Dichlor-1.3-divinyl-Ind.	XXIX	439	15	16
5.6-Dichlor-2.3-divinyl-Ind.	XXX	417	17	16
5.6-Dichlor-1-methyl-3-vinyl-Ind.	XXXIII	452	14	17
5.6-Dichlor-2-methyl-3-vinyl-Ind.	XXXIV	396	15	15
5.6-Dichlor-3-carbäthoxy-Ind.	XXXVI	572	14	15

Tabelle 5. Standard-Redoxpotentiale von Indazolchinonen-(4.7), gemessen in Eisessig-Wasser (1:1) bei 20°C gegen eine gesättigte Kalomelelektrode [mV]

Die ermittelten Standard-Potentiale liegen im Bereich der Werte, die aufgrund der Wirkung des heterocyclischen Ringes und der Substituenten auf das 1.4-Chinonsystem zu erwarten waren. In der Reihe der 3-Vinylindazolchinone-(4.7) besitzt die monochlor-substituierte Verbindung XVII mit 459 mV das höchste Standard-Redoxpotential, das durch erneute Chlor-

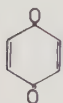
substitution am Chinonkern (XXV) nicht additiv erhöht wird, sondern auf 357 mV abfällt und durch den Methoxy- bzw. Methylrest weiter vermindert wird (XVII, XIX). Die Potentialveränderung durch die Methylgruppe um -61 mV ist nahezu dem bei methylsubstituierten Benzochinonen-(1.4) gefundenen Wert von -60 mV pro Methylgruppe⁶¹⁾ identisch. Der Einfluß der Substituenten am Chinonkern auf das Potential der Indazolchinone ist damit ähnlich den Potentialänderungen, wie sie bei Benzo- und Naphthochinonen-(1.4)^{61, 62)} durch entsprechende Substitution hervorgerufen werden. Eine weitere vergleichende Diskussion wird jedoch dadurch beeinträchtigt, daß diese Redoxsysteme bisher nur in anderen Lösungsmittelmischen vermessen wurden.

Auch die Substituenten am Pyrazolring beeinflussen das Potential z.T. beträchtlich. Dabei erniedrigt die Vinylgruppe in 1-Stellung das Potential stärker als der am Stickstoffatom (1) gebundene Methylrest. Weniger stark wird das Potential durch die Vinylgruppe in 3-Stellung um 5 mV (X) bzw. 10 mV (XXV) herabgesetzt, während durch die Carboxygruppe am Kohlenstoffatom (3), übereinstimmend mit den bei 5.6-Dihydroxyindazolchinonen-(4.7) gefundenen Standard-Potentialen,¹⁹⁾ das Potential um ca. 100 mV erhöht wird.

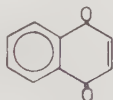
Die Standard-Potentiale der N(2)-isomeren Verbindungen XXVIII, XXX, XXXIV liegen unter dem Potential der N(1)-Indazolchinone-(4.7), was auf eine stärkere Wechselwirkung des Pyrazolsystems in diesem Bindungszustand mit dem Chinonsystem schließen läßt.

Die Beeinflussung des para-Chinonsystems durch anel-

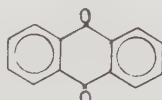
lierte aromatische Ringe ist in der Reihe der Acenchinone aus der Veränderung der Redoxpotentiale sowie der CO-Valenzschwingungen im infraroten Bereich abzulesen.⁶³⁾ Mit fortschreitender Anellierung ist dabei eine Abnahme des Potentialwertes festzustellen, was einer zunehmenden Stabilisierung der chinoiden Struktur gleichkommt, während die gleichzeitige Verschiebung der Absorptionsbande nach größeren Wellenzahlen auf einen verstärkten Doppelbindungscharakter der Carbonylgruppe zurückgeführt werden kann.⁶³⁾



$\nu\text{-CO}$: 1667
 E_0 : 711



1675
493



1678
155

$[\text{cm}^{-1}]$
[mV]

L.F.Fieser und E.L.Martin⁶⁴⁾ berichten in einer Untersuchung über den Potential-verändernden Einfluß anellierter Ringe bei kondensierter Chinonen, den sie durch Vergleich mit dem Standard-Redoxpotential entsprechend substituierter Benzochinone-(1.4) wertmäßig erfassen. Sie finden dabei eine Potentialverminderung durch den Pyrazolring um 240 mV. Die Potentialdifferenz von 243 mV des in dieser Arbeit dargestellten unsubstituierten Indazolchinons-(4.7) zum Potential des unter gleichen Solvatationsbedingungen (Eisessig-H₂O, 1:1) ermittelten Wertes vom Benzochinon-(1.4) stimmt damit nahezu exakt überein. Die Abweichung von 3 mV liegt innerhalb der Fehlergrenze der Potentialbestimmung, die bei dem angegebenen Verfahren mit max. $\pm$ 5 mV anzusetzen ist.

Das Pyrazolsystem zeigt damit in der von L.F.Fieser⁶⁴⁾ beschriebenen Reihe heterocyclisch kondensierter Chinone die stärkste Potentialbeeinflussung auf das benachbarte para-chinoide Redoxsystem. Ein Zusammenhang zwischen dem Standard-Redoxpotential und dem aromatischen Charakter des anellierten homo- bzw. heterocyclischen Ringes kann jedoch noch nicht eindeutig abgeleitet werden, daher wird außerdem die Möglichkeit diskutiert, die Potentialänderung als Substituenten-Effekt (der verschiedenen Atomgruppen) zu erklären.⁶⁴⁾

Obwohl bisher keine eindeutige theoretische Beziehung zwischen der Carbonyl-Frequenz und der Bindungsordnung einerseits, sowie dem Redoxpotential andererseits besteht,⁶⁵⁾ ist die schon bei Benzo- und Naphthochinonen-(1.4)^{11, 65)} beobachtete lineare Abhängigkeit zwischen dem Potential E_0 und der Lage der CO-Bande im IR-Bereich auch bei den verschieden substituierten Indazolchinonen-(4.7) II, X, XI und XXV festzustellen. Aus ABB.1 ist der Einfluß der Substituenten ($-\text{Cl}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$) auf die C=O-Frequenz und das Redoxpotential abzulesen, deren Änderung eine jeweils unterschiedliche Elektronendichteverteilung im Molekül anzeigt. (Abb.1, S.55)

Die im Indexpotential E_i angegebene Steilheit der Titrationskurve, die ein Maß für den Anteil an Semichinon-zwischenstufen darstellt, weicht trotz des anhaftenden relativen Fehlers nur unwesentlich von dem für Redoxsysteme ohne derartige Zwischenstufe errechneten Wert $E_i=13,86 \text{ mV}^{61, 62)}$ ab. Das Auftreten größerer Semichinonkonzentration kann da-

her bei der Reduktion unter den beschriebenen Bedingungen ausgeschlossen werden.

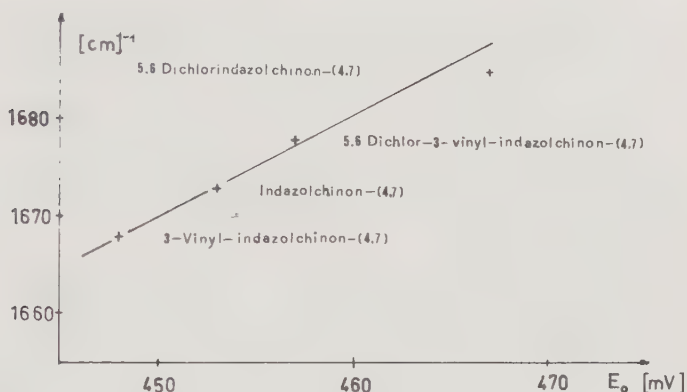


Abb.1 Beziehung zwischen CO-Valenzschwingungen und dem Redoxpotential E_0 bei den Indazolchinonen-(4,7) II, X, XI und XXV

3. Polymerisationsversuche

Nach den Untersuchungen über die Polymerisationsfähigkeit anderer vinylierter p-Chinonsysteme,^{3, 7, 11} war bei den dargestellten Vinylindazolchinonen-(4,7) ebenfalls ein unterschiedliches Polymerisationsverhalten zu erwarten. Diese Verbindungen wurden daher nach der Darstellung zunächst jeweils in einem "orientierenden Polymerisationsversuch" geprüft, der einen ersten Hinweis auf die Polymerisierbarkeit des Monomeren ergab, anschließend wurde die radikalische Polymerisation erneut unter ausgewählten, gleichbleibenden Bedingungen initiiert. Dabei wurden optimale Reaktionsbedingungen angestrebt, die es gestatteten das Polyme-

risationsvermögen der Monomeren auch quantitativ zu erfassen.

Zur Polymerisation wurden jeweils 100 mg der monomeren Chinone in Dioxan gelöst, in der bekannten Weise¹¹⁾ durch wiederholtes Evakuieren und Sättigen mit Stickstoff aus der gekühlten Lösung der Luftsauerstoff entfernt und unter Zusatz von 1% Azobisisobutyronitril im Vakuum 48 Stunden auf 60°C erwärmt.

Bei positivem Ergebnis konnten danach die Polymeren durch Methanol ausgefällt werden, die dann durch Umfällen in der gleichen Weise oder durch Extraktion gereinigt und nach dem Trocknen in ihrer Ausbeute bestimmt wurden. Sie wurden durch Elementaranalyse und IR-Daten charakterisiert, wobei in den Spektren der Homopolymerisate die Banden der Vinylgruppe bei 950- und 1000 cm⁻¹ fehlten.

Blieb die Polymerisation einer Vinylverbindung aus, so wurde der Versuch in DMF und anderen Lösungsmitteln unter Variation der Temperatur im Bereich von 50-80°C wiederholt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle 6 zusammengefaßt. (s.S.57)

Wie aus Tabelle 6 ersichtlich, waren die dichlorsubstituierten Chinone mit Ausnahme von XXIX nicht polymerisierbar. Das aus XXIX erhaltene Polymere war unlöslich, so daß hier ein höherer Polymerisationsgrad bzw. eine Vernetzung der Polymerketten angenommen werden kann. Das 3-Vinylindazolchinon-(4.7) X ergab ebenso wie die am Chinonkern monosubstituierten Verbindungen XVIII u. XIX, mit Ausnahme von XVII

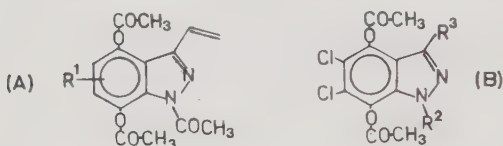
(R:-Cl), lösliche Polymere, deren Ausbeuten jedoch keine eindeutige Tendenz hinsichtlich eines Substituenteneinflusses erkennen lassen. Die 3-Carbäthoxy-substituierten Chinone XXXVI und XXXVII waren radikalisch nicht polymerisierbar.

Verbdg.	Polym.Ausb.	Verbdg.	Polym.Ausb.	Verbdg.	Polym.Ausb.
XXVII	----	X	70 % (D)	XXXVI	----
XXVIII	----	XVII	-----	XXXVII	----
XXV	----	XVIII	44 % (D)		
XXIX	71 % (D)	XIX	58 % (D)	(D) : Dioxan	
XXXIII	----				

Tabelle 6. Versuchsergebnisse der radikalischen Polymerisation verschiedener Vinylindazolchinone-(4.7) mit 1,5 % ABN bei 60°C, 48 Std.

Ähnlich wie durch die Überführung der unpolymerisierbaren Pyrazolochinone in die polymerisationsfähigen Chinoneoxyde¹⁵⁾ gelingt es, auf dem Wege über die zu diesem Zweck dargestellten Indazolhydrochinonacetate, auch die nicht direkt reaktionsfähigen Vinylindazolchinone in Polymere umzuwandeln. Der Weg über polymerisationsfähige Hydrochinonderivate ist von den Vinylbenzochinonen her bekannt⁷⁾ und konnte schon beim 5.6-Dichlor-3-vinylindazolchinon-(4.7)¹⁸⁾ erfolgreich beschriftet werden. Die durch reduktive Acetylierung⁴⁵⁾ eingeführte Estergruppierung ist am Polymeren anschließend durch Verseifen in saurem wie alkalischem Medium abspaltbar, wobei

die Hydrolysebedingungen durch die chemische Beständigkeit des monomeren Chinons bestimmt werden. Das Polymerisationsvermögen der verschiedenen Indazolhydrochinonacetate wurde in der zuvor beschriebenen Weise untersucht, als Lösungsmittel wurde hierbei DMF verwendet. (Tabelle 7)



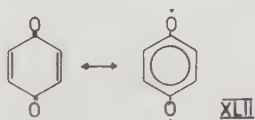
R ₁	(A)	Polym.Ausb. [%]	R ₂	R ₃	(B)	Polym.Ausb.
H	XIII	76	CH=CH ₂	H	XXXVIII	23
Cl	XXII	40	COCH ₃	CH=CH ₂	XXVI	81
OCH ₃	XXIII	31	CH=CH ₂	CH=CH ₂	XL	97
CH ₃	XIV	9	CH ₃	CH=CH ₂	XLI	91

Tabelle 7. Ergebnis der Polymerisationsversuche verschiedener Vinylindazolhydrochinonacetate in DMF unter Zusatz von 1,5 % ABN, 48 Std. bei 60°C

Die Versuche zeigen in der Reihe der dichlorsubstituierten Acetate trotz unterschiedlicher Substitution am N(1) durch den Methyl- und Acetylrest eine annähernd gleich hohe Polymerisationsausbeute bei den 3-Vinylverbindungen XXVI, XL u. XLI, während die N(1)-Vinylverbindung XXXVIII ein deutlich geringeres Polymerisationsvermögen besitzt. Übereinstimmend damit berichtete bereits G.Ramlow¹⁵⁾ über nicht polymerisierbare N-Vinylhydrochinonacetate des 5.6-Dimethylindazolchinons-(4.7). Wie zu erwarten, waren die 3-Vi-

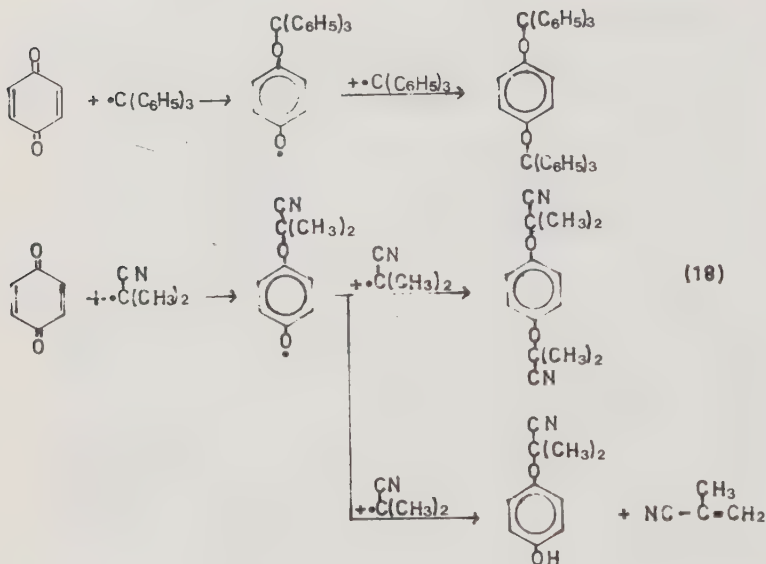
nylacetate der monosubstituierten Indazolchinone ebenso wie XIII polymerisierbar.

Die ausführliche Diskussion und Deutung der Versuchsergebnisse wird dadurch erschwert, daß die bisher entwickelten Vorstellungen über die radikalische Polymerisation die gesammelten Beobachtungen bezüglich der Eigenschaften der verschiedenen Monomeren noch nicht ausreichend zu erklären vermögen. Von Benzochinon und Naphthochinon ist bekannt, daß sie die radikalische Polymerisation inhibieren.⁶⁶⁾ Diese Eigenschaft kann durch die verstärkte Tendenz dieser Chinone erklärt werden, über die Stufe der nicht existenten biradikaloiden Grenzform XLII,⁶³⁾ in der nach quantenmechanischer Betrachtungsweise die freie Valenz der Sauerstoffatome einen hohen Wert besitzt,⁶³⁾ durch Aufnahme zweier Elektronen den stabileren aromatischen Zustand zu erreichen.

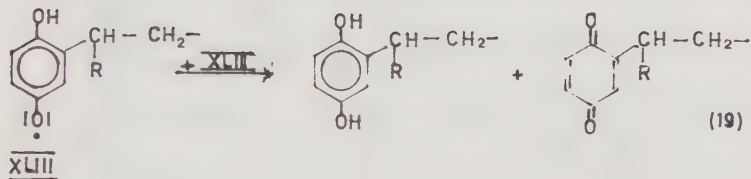


Benzochinon reagiert bekanntlich mit Tritylradikalen zum Hydrochinonbistrityläther⁶³⁾ und in ähnlicher Weise mit dem bei den Polymerisationsversuchen verwendeten Radikalbildner Azobisisobutyronitril (17), wobei ein zweiter Reaktionsweg über eine Wasserstoff-Übertragungsreaktion mit dem Cyanpropyl-Radikal den Monoäther des Hydrochinons ent-

stehen läßt (18).⁶³⁾



Der retardierende Einfluß des Benzoquinons-(1.4) auf den Polymerisationsprozeß ist daher wahrscheinlich auf die Eigenschaft des Chinons, als Radikalfänger zu reagieren, zurückzuführen, die offenbar sowohl bei der Initiierung, als auch bei der Polymerkettenbildung wirksam ist. Die Wachstumsreaktion kann nach Darstellung von B. Vollmert⁶⁷⁾ durch die Addition oligomerer Kettenradikale an Kohlenstoffradikale des Chinonsystems unterbrochen. (19)



Die geschilderten Beobachtungen können auch zur Erläuterung des Verhaltens der Vinylindazolchinone herangezogen werden, wobei ein dem Benzo- und Naphthochinon analoges Verhalten der ebenfalls p-chinoiden Indazolchinone angenommen wird. Die Polymerisationsfähigkeit von 5.6-Dimethyl-3-vinylindazolchinon¹⁵⁾ und der nichtmethylierten 3-Vinylverbindung X im Vergleich zu den nicht polymerisierbaren chlor-substituierten Verbindungen IXX und XXV zeigt deutlich einen Einfluß des substituierten Chinonsystems auf die polymerbildende Reaktion. Der Substituenteneinfluß schwächt oder verstärkt dabei wahrscheinlich die Tendenz zur Radikaladdition, d.h. zur Aufnahme von Elektronen beim Übergang in den aromatischen Zustand, die auch aus den Redoxpotentialen E_0 der Chinonsysteme abzulesen ist. Der relativ geringe Poten-

tialunterschied der dichlorsubstituierten Verbindungen zum Potential von X erklärt jedoch das Polymerisationsverhalten dieser Verbindungen nicht ausreichend, so daß hier ein weiterer induktiver oder (und) mesomerer Einfluß des Substituenten (-Cl) auf das Molekül anzunehmen ist, der durch das Redoxpotential nicht erfaßt wird.

Daneben scheint auch die geringe Löslichkeit einiger Indazolchinone und Acetate das Verhalten dieser Monomeren bei der radikalischen Polymerisation in Richtung verminderter Reaktionsausbeuten zu beeinflussen.

Untersuchungen von H.G.Cassidy et al.⁷⁾ an einer Reihe von Vinylbenzohydrochinonderivaten erbrachten einen Zusammenhang zwischen der Polymerisierbarkeit und der Lage der Kernresonanzsignale, die in den NMR-Spektren der Monomeren von der Vinylgruppe hervorgerufen werden. Von den Autoren wurde dabei der Einfluß benachbarter orthoständiger Substituenten auf die Vinylgruppe erkannt und in der Weise gedeutet, daß zwei ortho-Substituenten die Vinylgruppe aus der Ebene des Aromaten drängen, damit die Konjugation verhindern und die Einschränkung der Mesomeriefähigkeit des Systems die Ausbildung des radikalischen Übergangszustandes und damit die Polymerisation beeinträchtigen.

Die in Tabelle 8 aufgeführten Kernresonanzsignale der Vinylprotonen verschiedener Indazolchinone-(4.7) lassen aufgrund ihrer geringen Differenz zueinander eine ähnliche Aussage bei diesen Verbindungen jedoch nicht zu.

In gleicher Weise berichten G. Manecke und G. Ramlow über die NMR-spektroskopische Untersuchung anderer Indazolchinone und den homologen Chinon-epoxyden.⁴⁾

Verbindung	H _a	H _b	H _c	H' _a	H' _b	H' _c
XXVII	5,36	5,98	7,78			
XXVIII	5,19	5,93	7,25			
XXV				5,82	6,45	6,99
XXIX	5,29	5,93	7,74	5,69	6,32	6,90
XXX	5,33	5,95	7,54	5,98	6,58	7,06
XXXIII				5,59	6,32	6,93
XXXIII ⁺)				5,63	6,44	7,05
X				5,78	6,52	7,06
XVIII				6,76	6,43	7,01

Tabelle 8. Protonenresonanzsignale der Vinylgruppen verschiedener Indazolchinone

Zur Aufnahme der Spektren wurden die Verbindungen in d-DMSO, XXXIII⁺) in CDCl₃, gelöst. H_a, H_b, H_c sind die δ -Werte der N(1)- bzw. N(2)-Vinylgruppen, H'_a, H'_b, H'_c der C(3)-Vinylreste. Die Kopplungskonstanten liegen im Bereich von J_{ab} = 1,5-2 Hz, J_{ac} = 10 Hz und J_{bc} = 16-18 Hz.

4. Darstellung und Untersuchung eines Redoxharzes.

Im vorangegangenen Teil der Arbeit sind bei der Beschreibung der dargestellten Vinylverbindungen Aussagen über die chemische Beständigkeit, das Redoxverhalten und die Polymerisationsfähigkeit gemacht worden. Im folgenden wird über die Herstellung eines Redoxharzes aus geeigneten Monomeren berichtet, das anschließend in seinen Eigenschaften untersucht wird.

4.1 Auswahl der Monomeren

Redoxharze sind vernetzte Copolymerisate, die auf der Basis monomerer Vinylchinone zur Erhöhung der mechanischen Stabilität unter Zusatz eines Vernetzers erhalten werden. Derartige Harze aus Vinylbenzo- und Vinylnaphthochinonen sind daher vielfach unter Verwendung von Divinylbenzol hergestellt worden. Bei Pyrazoloverbindungen besteht, wie geschildert, die Möglichkeit, durch N-Alkylierung divinylierte Chinone als vernetzende Monomere zu erhalten. Daher konnte G. Ramlow¹⁵⁾ erstmals Copolymerisate herstellen, die ausschließlich aus Chinoneinheiten aufgebaut waren.

Wie die Untersuchung der hier dargestellten Vinylindazolchinone gezeigt haben, sind auch in der Reihe dieser Verbindungen zur Copolymerisation geeignete Monomere vorhanden. Insbesondere die dichlorsubstituierten Chinone sind wegen ihrer relativ hohen Stabilität gegenüber Alkali und Oxydationsmitteln, sowie aufgrund ihres höheren Po-

tentials anwendbar, während die am Chinonkern nicht vollständig substituierten Chinone X, XVIII-XIX in dieser Hinsicht ungünstigere Eigenschaften aufweisen (Vergl.S.29,51). Von den 5.6-Dichlorverbindungen besitzt das 3-Carbäthoxy-indazolchinon-(4.7) XXXV die für ein Redoxharz günstigsten Redoxeigenschaften, da es vergleichsweise zu den anderen Indazolchinonen-(4.7) mit $E_0 = 572$ mV das stärkste Oxydationsvermögen zeigt. Die zur Polymerisation notwendige Vinylgruppe in N(1)-Stellung blockiert jedoch bei den 3-Carbäthoxy-Verbindungen die Möglichkeit, die insbesondere im sauren Milieu auftretenden hydrophoben Eigenschaften dieser Verbindungen durch Einführung hydrophiler Reste zurückzudrängen. Nach den Erfahrungen mit anderen Carbäthoxygruppen enthaltenden Harzen,¹⁵⁾ war daher auch hier eine unvollständige Umsetzung bzw. ein langsamer Reaktionsablauf zu erwarten. Es erschien daher optimal, ein Redoxharz aus den Monomeren XXV und XXIX aufzubauen, die über die Stufe der Hydrochinonacetate XXVI, XL polymerisierbar sind, mit 457 und 448 mV ein annähernd gleichhohes Redoxpotential besitzen und von denen XXVI über eine freie NH-Funktion verfügt, die der Sulfalkylierung zugänglich ist.

4.2 Darstellung des Redoxharzes durch Copolymerisation

Die Copolymerisation der Monomeren XXVI und XL erfolgte

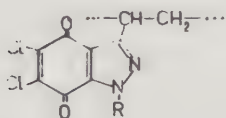
im Verhältnis von 90 Mol % XXVI und 10 Mol % XL. Zur radikalischen Polymerisation wurden die Monomeren nach Zusatz von 1 % ABN in einem Bombenrohr unter Sauerstoffausschluß in DMF gelöst und 72 Stunden bei 60⁰ C im Vakuum aufbewahrt. Die Bedingungen waren nach Vorversuchen so gewählt worden, daß die Reaktion weitgehend gleichmäßig ablief und auftretende Polymerisationswärme ausreichend nach außen abgegeben werden konnte. Die fortschreitende Polymerisation war während der Reaktionszeit anhand der langsam zunehmenden Viskosität der farblos bis gelblichen Lösung zu beobachten. Die Lösung war nach Beendigung der Reaktion, ebenso gefärbt, glasartig erstarrt. Das Copolymerisat wurde unter Zusatz von Methanol grob zerkleinert und darauf mit Benzol extrahiert. Aus der DMF-Extraktionslösung ließen sich anschließend keine niedermolekularen Anteile mehr isolieren. Das nach dem Trocknen gelbliche, spröde Produkt wurde anschließend gemahlen und durch Aussieben die Fraktion 0,5 - 0,2 mm abgetrennt.

Versuche mit Homopolymerisaten der polymeren Acetate hatten gezeigt, daß die Hydrolyse der phenolischen Estergruppen, ebenso wie die Abspaltung des N-Acetylrestes sowohl in verdünnter Mineralsäure als auch in verdünnter Kaliumhydroxydlösung vorgenommen werden kann, wobei jedoch die Reaktion im sauren Medium infolge geringerer Quellung des Polymerisats wesentlich langsamer verläuft. Es erschien daher zweckmäßig, die Verseifung in 1 n KOH-Lösung vorzu-

nehmen, da auf diese Weise die gequollene K-Form des copolymeren Chinons erhalten wurde, die dann gleich für die anschließende Umsetzung mit Propansulton¹⁵⁾ zugänglich war. Die Methode durch Sulfalkylierung am Harz zu hydrophilen Copolymerisaten zu gelangen hat sich gegenüber dem direkten Weg, der Polymerisation von sulfalkylierten Monomeren, als vorteilhaft erwiesen, weil auf diese Weise mechanisch stabilere Harze erhalten wurden.¹⁵⁾

Die Umwandlung der Acetatform des Copolymerisats in die Form des polymeren Chinons konnte anhand der Carbonylbanden in den IR-Spektren beider Polymeren verfolgt werden. Die CO-Banden der O- und N-Acetylgruppen lagen bei 1785 und 1749 cm^{-1} , die Carbonylbande des Chinons bei 1676 cm^{-1} . Die alkalische Lösung färbte sich bei der Verseifung durch gelöste niedermolekulare Bestandteile schwach rötlich.

Das Harz lag nach der Propansultonierung als K-Salz vor und wurde in dieser weniger hygroskopischen Form aufbewahrt.



nierung unterworfen, in der beim Redoxprozeß freiwerden-
de niedermolekulare Anteile aus dem Harz entfernt werden
sollten. In zwei Cyclen wurde das Harz hierbei zunächst
mit Natriumdithionitlösung in 1 n Kaliumhydroxyd zur Hydro-
chinonform reduziert und nach 48 Stunden durch eine Schwe-
felsäure Eisen-III-sulfatlösung oxydiert. Die alkalischen
Lösungen blieben jedoch farblos.

5.1 Austauschkapazität

Durch den Gehalt an Sulfonsäuregruppen besitzt das sulfal-
kylierte Harz ionenaustauschende Eigenschaften, deren quan-
titative Bestimmung die sogenannte Austauschkapazität er-
gibt. Diese Größe gestattet es, ebenso wie der Schwefel-
wert der Elementaranalyse des Harzes, eine Aussage über den
Sulfalkylierungsgrad des Harzes zu machen.

Die Austauschkapazität, in Miliäquivalenten pro Gramm trok-
kenen Harzes angegeben, wurde durch Neutralsalzspaltung
mit 2 n KCl-Lösung an der oxydierten H-Form des Harzes be-
stimmt. Die dabei gebildete Salzsäure wurde mit Natronlau-
ge gegen Methylrot titriert.

			Sulfalkyl.grad
Austauschkap.	ber.(max.)	2,81 (m Val/g)	
	gef.	2,27	81 % ($\approx 6.6\%$ S)
Schwefel-Geh.	ber.(max.)	8,12 %	
	gef.	5,80 %	66 %

Die berechneten theoretischen Werte sind jeweils auf die H-Form des Harzes bezogen, wobei die quantitative Copolymerisation der in den Analysendaten nur wenig abweichenden Monomeren und eine maximal mögliche Sulfalkylierung des Harzes (1Mol Propansulton pro Mol Monovinylverbindung) angenommen wurde. Der durch die Elementar-Analyse ermittelte Schwefelgehalt entspricht einem Sulfalkylierungsgrad von 66 %. Beim Vergleich mit dem durch Titration ermittelten Wert ist der bei der Analyse von Polymerisaten auftretende Fehler zu berücksichtigen. Die Abweichung deutet jedoch darauf hin, daß eine teilweise Protonierung der heterocyclischen Stickstoffatome zur Betain-Form nicht ausgeschlossen ist.

5.2 Redoxkapazität und Potential

Schwieriger als die Bestimmung des Ionenaustausches am Harz gestaltet sich die Bestimmung von Redoxkapazität und Redoxpotential, also der Größen, die den Elektronenaustausch des Redoxharzes quantitativ charakterisieren. Die Oxydationsempfindlichkeit der Hydrochinone erfordert bei den Messungen stets Luftausschluß, die unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeit des Redoxvorganges, bedingt durch den verschiedenen Quellungszustand des Harzes in oxydierter und reduzierter Form, verlangt relativ lange Meßzeiten.

Die Redoxkapazität des Harzes⁶⁸⁾ wurde nach Reduktion des Copolymerisats mit überschüssigem Natriumhydrid in 1 n Kali-

lauge, Zerstörung des überschüssigen Borhydrids mit Schwefelsäure und Oxydation des entstandenen Hydrochinons mit Eisen-III-sulfatlösung, durch Titration der Fe^{2+} -Ionen manganometrisch bestimmt.

Die erste Reaktion verlief dabei relativ schnell, da die im alkalischen vorliegende anionische Form durch Hydrochinonbildung etwas aufquillt. Bei der anschließenden Oxydation im sauren Milieu verringert sich das Volumen des Harzes, wobei es parallel mit der fortschreitenden Oxydation von außen nach innen schrumpft. Durch diesen Vorgang wird zugleich die Diffusionsgeschwindigkeit des Oxydationsmittels und damit die Geschwindigkeit des Redoxvorganges zunehmend vermindert. Die Kapazitätsbestimmung konnte daher nicht dynamisch, d.h. in einem kontinuierlichen Verfahren (z.B. in einer Austauscher-Säule) vorgenommen werden.

Das angewandte "Batch-Verfahren" erbrachte ca. 40-50 % der gefundenen Kapazität nach einer Reaktionsdauer von 8 Stunden. Die gesamte Bestimmung erstreckte sich jeweils über einen Zeitraum von ca. 60 Tagen. Dabei wurde in immer größerem Zeitabstand die Fe^{2+} -Konzentration bestimmt und die Fe^{3+} -Lösung erneuert.

Redoxkapazität	ber.(max.)	5.98	[mVal/g]
1.Redoxcyclus	gef.	4.25	(=70%)
2. "	gef.	4.12	

(Nach einer Oxydationsdauer von ca. 60 Tagen)

Die Redoxkapazität wurde berechnet aufgrund des Polymerisa-

ansatzes. Die nacheinander an der gleichen Harzprobe ermittelten Kapazitätswerte bestätigen die schon bei der Konditionierung des Harzes beobachtete relativ hohe chemische Stabilität des Harzes. Eine Verfärbung der alkalischen Lösung nach erneuter Reduktion, die besonders bei Anthrachinon-Harzen nach Oxydation und folgender Reduktion im alkalischen Milieu als Folge eines oxydativen Abbaus auftrat,¹¹⁾ war nicht festzustellen. Die Oxydations- und Alkalistabilität der Monomeren können als Ursache dieser Beständigkeit des Copolymeren angesehen werden. Gleichzeitig kann sich die unter milderen Bedingungen durchgeführte Sulfalkylierung, im Gegensatz zur Sulfonierung der Poly-[vinyl]-anthrachinonharze, vorteilhaft ausgewirkt haben.

Die Potentialbestimmung des Harzes ist durch eine langsame Einstellung des Gleichgewichtspotentials erschwert, deren Ursachen wahrscheinlich ebenfalls im unterschiedlichen Quellungszustand des Harzes in oxydierter bzw. reduzierter Form zu sehen sind. Da geeignete Reduktionsmittel über längere Zeit nicht ausreichend titerbeständig sind, andererseits die oxydative Titration in ihrem Verlauf stark zunehmende Einstellzeiten erfordert, wurde anstelle des gesamten Titrationsverlaufes das Mittelpunktspotential des Harzes bestimmt. Dazu wurde das Redoxharz in Chinonform mit der anhand des Kapazitätswertes berechneten Menge Titan-III-chlorid versetzt und unter Neutralsalz-Zusatz¹¹⁾ und XXV als Potentialvermittler⁶⁹⁾ in Eisessig-Wasser (1:1) das Gleichgewichtspotential des Harzes gemessen, dessen Umrechnung mittels der Beziehung

$\frac{RT}{2F} \ln [H_2O^+] = -58,14 \cdot pH [mV]$ auf pH 0 das Mittelpunkts-potential¹¹⁾ des Harzes zu $E_{0H} = 476$ mV ergab. Das Potential des Copolymeren liegt damit über den Werten der Standard-Redoxpotentiale der monomeren Indazolchinone-(4.7) XXV ($E_0 = 457$ mV) und XXIX ($E_0 = 448$ mV). Eine derartige Erhöhung des Potentials konnte schon bei der Untersuchung anderer Redoxharze festgestellt werden.⁴⁾ Sie scheint ihre Ursache in der stärkeren Wechselwirkung der polymeren Chinoneinheiten zu haben.⁴⁾ Daneben ist beim vorliegenden Harz auch ein potentielerhöhender Einfluß durch die Sulfalkylierung zu vermuten.

5.3 Quellverhalten des Copolymerisats

Der Redoxvorgang wird wesentlich durch die Quellfähigkeit des Harzes beeinflußt. Daher wurden die Schüttvolumina des Harzes in wässriger Lösung bei verschiedenen pH-Werten bestimmt. Die Messung erfolgte in wässriger Lösung im Bereich von pH 2-8 im Puffersystem nach Mc Ilvain⁷²⁾ bei konstanter Ionenstärke von 0,5 und bei Raumtemperatur.

Abbildung 2 zeigt die Volumenzunahme des Harzes infolge Quellung bei steigendem pH-Wert. (S.73)

Das nachträglich sulfalkylierte Redoxharz besitzt demnach gegenüber den Copolymerisaten aus sulfalkylierten Monomeren¹⁵⁾ ein relativ begrenztes Quellvermögen. Dementsprechend zeigt es bei allen Untersuchungen eine gute mechanische Stabilität.

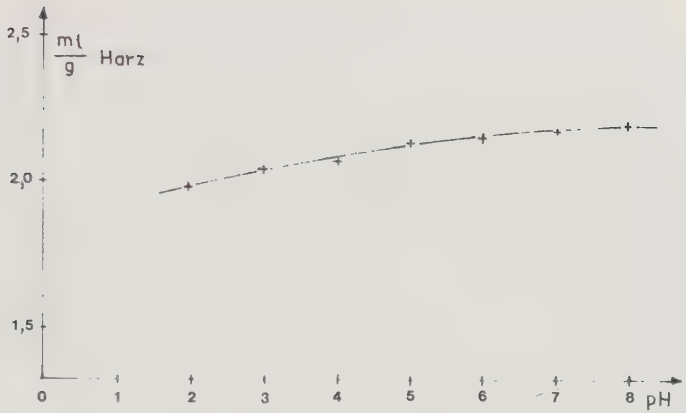


Abb.2 pH-abhängiges Quellvolumen pro 1 g Harz (trocken),
gemessen in Citronensäure-Phosphat-Pufferlösung
nach Mc Ilvain, $\mu = \sum c_i \cdot z_i = 0,5$

III. Experimenteller Teil

Allgemeines

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden unter dem Kofler-Mikroskop bestimmt und sind unkorrigiert.

Sämtliche IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer-257-Gerät aus KBr-Preßlingen der Substanzen hergestellt.,

Zur Aufzeichnung der NMR-Spektren diente ein VARIAN-A60-A-Kernresonanzspektrometer, unter Verwendung von TMS als innerem Standard.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit einem VARIAN-M66-Massenspektrometer mit Direkt-Einlaßsystem bei 70 eV.

in Klammern ist die Häufigkeit - relativ zum Basispeak (=100%) - angegeben.

1. Vinyldiazomethan (VDM)

1.1 Aus Nitrosoallylharnstoff³⁸⁾

40 g NaOH werden in 120 ml gelöst, mit 200 ml Äther überschichtet und im Eis-Kochsalz-Gemisch auf -15°C abgekühlt. Dann werden 40 g (0,3 Mol) Nitrosoallylharnstoff portionsweise unter Einhaltung der angegebenen Temperatur in die Mischung gegeben. Nach der Zersetzung wird unter Zusatz von Wasser die tiefrote ätherische Phase abgetrennt und über Na_2SO_4 und KOH getrocknet. Der Gehalt der ätherischen Lösung an VDM kann analog der Methode von Ch.D.Hurd⁴⁰⁾ mit Trinitrobenzoesäure bestimmt werden. Die Ausbeute liegt bei max. 0,06 Mol VDM (=20% d.Th.)

1.2 Aus 2-(N-Nitroso-allyl-amino)-4-oxo-2-methyl-pentan

1.2.1 Zersetzung mit Na-Cyclohexanolat³⁸⁾

Aus 2 g Natrium wird durch Auflösen in 66 ml Cyclohexanol unter gelindem Erwärmen Na-Cyclohexanolat hergestellt, das nach dem Erkalten in wachsartige Brocken zerteilt und in einen 2l-Dreihalskolben gegeben wird, der bereits 300 ml abs. Äther enthält. Nach Abkühlen des Äther-Alkoholat-Gemisches auf -5 – -10°C werden 61,3 g (0,3 Mol) 2-(N-Nitroso-allyl-amino)-4-oxo-2-methyl-pentan in 600 ml abs. Äther zugefügt und

der Kolben mit einer auf 35°C gehaltenen Kolonne versehen, an die über einen Destillieraufsatz ein Intensivkühler angeschlossen ist. Über das Reaktionsgemisch wird ein schwacher Strom trockenen Stickstoffs geleitet und durch langsames Erwärmen des Reaktionsgefäßes im Wasserbad das Keton zersetzt. Das entstehende VDM destilliert zusammen mit Äther über und wird in einer gekühlten, vor starkem Lichteinfall geschützten Vorlage aufgefangen. Diese ist gegen Luftfeuchtigkeit durch ein KOH-Rohr nach außen abgeschlossen.

Ausbeute max. 0,048 Mol (16%)

1.2.2 Zersetzung mit Na-Isobutylat³⁶⁾

Die Zersetzung erfolgt in einem 250 ml Dreihalskolben der im Glycerinbad mittels eines heizbaren Magnetührers auf 70-80°C gehalten wird. Der Kolben ist mit einem kalibrierten Tropftrichter und einer 50-cm-Vigreuxkolonne versehen, an die, durch einen Claisenaufsatz verbunden, ein absteigender Intensivkühler angeschlossen ist. Die Vorlage wird mit einem Methanol-Trockeneis-Gemisch auf -40 bis -50°C abgekühlt und gegen Licht geschützt.

Unter trockenem Stickstoff wird der Reaktionskolben mit 50 ml 1% iger Na-Isobutylatlösung und 30 ml abs. Äther gefüllt und unter Rühren (Teflon-Magnetührstab) aus dem Tropftrichter 180 ml einer Lösung von 186 g (0,1 Mol) 2(N-Nitroso-allyl-amino)-4-oxo-2-methyl-pentan in 1,9 l abs. Äther und 180 ml trockenem Isobutanol in das erhitzte Reaktionsgefäß gegeben. Bei zügigem Zutropfen (8-10 ml pro Min.) gehen nach einigen Minuten durch VDM rötlich gefärbte über. Nach Zugabe von 20 ml abs. Äther durch den Tropftrichter ist die Zersetzung nach ca. 30 Min., erkennbar am farblosen Destillat abgeschlossen.

Nach Austauschen des Reaktionsgefäßes gegen einen bereits mit 50 ml 1% iger Na-Isobutylatlösung gefüllten 250-ml-Kolben und erneutes Auffüllen des Tropftrichters wird die Zersetzungsreaktion wiederholt.

Aus 0,1 Mol des Ketons werden max. 1,9-2 l ätherischer VDM-Lösung erhalten. Ausbeute ca. 0,2 Mol VDM in Äther. Die hergestellten Lösungen wurden nach der Gehaltsbestimmung nur

kurze Zeit bei -15°C aufbewahrt.

2. Diazomethan wurde aus Nitrosomethylharnstoff in der bekannten Weise hergestellt.⁷⁰⁾ Diazoessigester wurde von der Firma Schuchardt bezogen.

3. Darstellung der Benzochinone-(1.4)

Benzochinon wird durch Umkristallisieren aus Wasser oder Alkohol gereinigt.

2-Chlorbenzochinon-(1.4)³²⁾ und 2-Methylbenzochinon-(1.4)³³⁾ werden durch Oxydation des entsprechenden Hydrochinons mit $\text{K}_2\text{CrO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ dargestellt und anschließend durch Umkristallisieren aus Alkohol/Wasser sowie durch Sublimation gereinigt. 2-Methoxybenzochinon-(1.4)³⁴⁾ ist durch Einwirken von $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ und Chromatoxydation des gebildeten Hydrochinons zu erhalten.

2.3-Dichlorbenzochinon-(1.4)³⁵⁾

In Eisessig suspendiertes Hydrochinon wird bei $40-50^{\circ}\text{C}$ durch Einleiten von Chlor in das 2.3-Dichlorhydrochinon überführt, das nach dem Einengen der Lösung auf das halbe Volumen isoliert und durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser von Tetrachlor- und 2.5-Dichlorhydrochinon befreit werden kann. Anschließend wird das in Eisessig gelöste Dichlorhydrochinon mit wässriger CrO_3 -Lösung zum Chinon oxydiert, das durch Wasser ausgefällt und durch Umkristallisieren aus Alkohol rein erhalten werden kann.

Benzochinon-epoxyd⁷¹⁾ wird durch Reaktion des aus Cyclopentadien und Benzochinon-(1.4) erhaltenen Addukts mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ und anschließende Retro-Diels-Alder-Reaktion des Epoxyds bei 420°C im Vakuum erhalten.

4. Synthese der monomeren Indazolchinone-(4.7)

4.1 Darstellung von 3-Vinyl-4.7-dihydro-indazolchinon-(4.7)(X)

10,8 g (0,1 Mol) Benzochinon-(1.4) werden in 250 ml abs. Äther gelöst und unter Kühlung im Eisbad und intensivem Rühren aus einem Tropftrichter 250 ml (0,06 Mol) ätherischer VDM-Lösung tropfenweise zugefügt. Dabei färbt sich die Lösung bald dun-

kel und es scheidet sich ein Niederschlag von Chinhydron-Verbindungen ab. Nach dem Zutropfen binnen einer Stunde wird das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde gerührt, anschließend mit einer wässrigen Lösung von Eisen-III-chlorid (ca. 100 ml) im Schütteltrichter oxydiert und nach dem Abtrennen des schwerlöslichen 3.6-Divinyl-bispyrazolochinons die ätherische Phase unter Zusatz von CaCl_2 getrocknet. Dann wird am Rotationsverdampfer i. Vak. das Lösungsmittel abgezogen und der dunkel gefärbte Rückstand in 100-200 ml Äther erneut aufgenommen. Das Gemisch wird auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt, wobei das gelbe 3-Vinylindazolchinon als gelber, feinkristalliner Niederschlag anfällt. Durch Absaugen werden 1,2 g X isoliert, aus dem Filtrat nach erneuter Oxydation mit Eisen-III-chlorid weitere 1,0 g X ebenso erhalten. Das Produkt wird mit wenig kaltem Aceton gewaschen.

Ausbeute 2,2 g (25,2%)

Schmpkt. 175-8° C

$\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2$	ber.	C 62,07	H 3,47	N 16,08
	gef.	C 62,18	H 3,48	N 16,17

(Spektren-Daten siehe Seite 26 und 28)

4.2 Darstellung von 4.7-Dihydro-indazolchinon-(4.7)(XI)

16,2 g (0,15 Mol) Benzochinon-(1.4) wurden in einem Rundkolben in 1,2 l abs. Äther gelöst und bei 0° C unter Rühren 250 ml ätherische Diazomethanlösung (aus 10,6 g Nitrosomethylharnstoff) langsam aus einem vor Lichteinwirkung abgeschirmten Tropftrichter während 8 Stunden zugetropft. Das ausgefallene hellbraune Produkt wurde abgesaugt und in einem Liter Äther unter Rückfluß 2 Stunden erhitzt. Nach Abfiltrieren des in Alkali unlöslichen Rückstandes, wurde das Filtrat i. Vak. eingeeengt und ein schwarz gefärbter Rückstand erhalten, der an der Luft mit Äther verrieben ein gelblich gefärbtes Produkt ergab. Die Substanz ließ sich in geringer Menge aus Benzol umkristallisieren. Ausbeute 1,2 g (11%)

Schmpkt. 207-11° C

$C_7H_4N_2O_2$	ber. C 56,76	H 2,72	N 18,91
M 148,12	gef. C 56,86	H 2,71	N 18,78

(Spektren-Daten siehe Seite 26 und 28)

4.3 Reaktion von X und XI mit Diazomethan zu Bispyrazolochinonen (XV) (XVI)

a) 0,1 g (0,6 mMol) X wird in 150 ml abs. Äther gelöst und 5 ml (ca. 20 mMol) Diazomethanlösung zugesetzt. Nach 24 Stdn. wird der Äther abgezogen und der gelbe Rückstand aus Alkohol umkristallisiert: gelbe Nadeln.

Ausbeute 0,86 g (62%) XV

Schmpkt. $> 300^\circ C$

$C_{12}H_{10}N_4O_2$	ber. C 59,50	H 4,16	N 23,11
M 242,25	gef. C 59,38	H 4,02	N 23,35

b) 0,1 g (0,7 mMol) XI ergeben in Äther suspendiert nach Diazomethanzusatz im Überschuß das N,N-Dimethylbispyrazolochinon-(4.8) XVI.

Ausbeute 0,13 g (87%)

Schmpkt. $250-52^\circ C$, Lit. $253-55^\circ C^{42}$

$C_{10}H_8N_4O_2$	ber. C 55,6	H 3,7	N 25,9
M 216,23	gef. C 55,9	H 3,97	N 25,7

4.4 5.6-Epoxy-4.7-dioxo-3-vinyl-4.5.6.7-tetrahydro-indazol (XVI)

0,5 g (4 mMol) Benzochinon-epoxyd werden in 20 ml abs. Äther gelöst und bei $0^\circ C$ und darüber mit 10 ml ätherischer Diazomethanlösung (6-8 mMol) versetzt. Die Lösung trübt sich sofort und eine farblose Substanz scheidet sich kristallin ab. Innerhalb von 30 Min., während weiter gekühlt wird, nimmt das Reaktionsprodukt eine gelbe Farbe an, wird unter Stickstoff abgesaugt und kurze Zeit im Vak. getrocknet (ca. 15 Min.). An der Luft wandelt sich die erhaltene Verbindung in eine ziegelrot gefärbte Substanz um.

Ausbeute 0,38 g (57%)

Schmpkt. $118-20^\circ C$ (Zers.)

$C_7H_4N_2O_3$	ber. C 51,20	H 2,44	N 17,18
M 164,53	gef. C 51,42	H 2,82	N 17,17

Massenspektr. m/e : 164 $C_7H_4N_2O_3$, M^+ ;

4.5 5(oder 6)-Chlor-3-vinyl-4.7-dihydro-indazolchinon-(4.7)(XVII)

3 g Chlorbenzochinon (0,02 Mol) werden in 100 ml trockenem Äther gelöst und mit 80 ml VDM-Lösung (ca.0,02 Mol) versetzt. Die Lösung färbt sich innerhalb von 30 Min. dunkel. Nach 8 Stdn. wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml wässriger Eisen-III-chlorid-Lösung geschüttelt, die ätherische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird in 80 ml Benzol aufgenommen und aus der Lösung wird beim Abkühlen das gelbe XVII kristallin erhalten.

Ausbeute 1,2 g (39%)

Schmpkt. 188-91°C

C₉H₅ClN₂O₂ ber. C 51,90 H 2,41 Cl 16,91 N 13,35

M 209,5 gef. C 51,69 H 2,16 Cl 16,71 N 13,38

IR-Spektr. 3220(m,NH), 1660(s,γ-CO)

4.6 5(oder 6)-Methoxy-3-vinyl-4.7-dihydro-indazolchinon-(4.7)(XVIII)

2,8 g (0,02 Mol) Methoxybenzochinon-(1.4) werden in einem Gemisch von 100 ml trockenem Benzol und 50 ml Äther gelöst und mit 60 ml (0,015 Mol) VDM-Lösung versetzt. Nach 20 Min. bildet sich ein gelber feinkristalliner Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird 8 Stdn. aufbewahrt dann das Produkt abgesaugt.

Ausbeute 1,0 g (25%)

Schmpkt. 268-72°C (Zers.)

C₁₀H₈N₂O₃ ber. C 58,80 H 3,94 N 13,70

M 204,19 gef. C 58,51 H 3,87 N 13,87

IR-Spektr. 3170(m,NH), 1682(s,γ-CO)

NMR-Spektr. δ=6,76 ,dd J_{ab}=2 Hz, δ=6,43 ,dd J_{ac}=10,5 Hz

δ=7,01 ,dd J_{bc}=18 Hz (Vinylprotonen)

δ=6,98 ,s (-CH=C-), δ=3,84 ,s (-CH₃) (in d-DMSO)

4.7 5(oder 6)-Methyl-3-vinyl-4.7-dihydro-indazolchinon-(4.7)(XIX)

7,38 g (0,06 Mol) Toluchinon werden in 50 ml trockenem Äther suspendiert und mit 160 ml (ca.0,04 Mol) VDM in Äther versetzt. Nach 6 Std. wird die ätherische Lösung im Vak. eingeengt und

der sich bildende flockige, gelbe Niederschlag abgesaugt, mit wenig kaltem Äther gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert.

Ausbeute 3,75 g (33%)

Schmelzpkt. 230-30°C

Die Substanz ist sublimierbar.

$C_{10}H_8N_2O_2$ ber. C 63,90 H 4,28 N 14,85

M 188,19 gef. C 64,12 H 4,37 N 14,64

IR-Spektr. 3170(m,NH), 1680, 1685 (s, -CO)

NMR-Spektr. δ =2,02, s; δ =2,06, s (-CH₃); δ =5,6-7,3 Vinylprotonen (in d-DMSO)

MS-Spektr. m/e : 188(100), $C_{10}H_8N_2O_2$, M⁺; 189(10)(M+1)⁺; 67(24); 54(23);

4.8 4a.8a-Dichlor-3.7-divinyl-3a.4.4a.8.8a-hexahydro-1H,5H-bispyrazolochinon-(4,8) (XXI)

0,35 g (2 mMol) 2.5-Dichlorbenzochinon-(1.4) wurden bei 0°C mit 20 ml (ca. 5 mMol) ätherischer VDM-Lösung versetzt und das Reaktionsgemisch 4 Tage bei -15°C aufbewahrt. Danach konnten gelbliche Kristalle abfiltriert werden.

Ausbeute 0,42 g (68%)

Schmpkt. 101-30°C (Zers.)

$C_{12}H_{10}Cl_2N_4O_2$ ber. C 46,00 H 3,22 Cl 22,65 N 17,90

M 313,03 gef. C 46,32 H 3,53 Cl 22,41 N 18,18

4.9 5.6-Dichlor-4.7-dihydro-indazolchinon-(4.7)(II')

3,52 g (0,02 Mol) 2.3-Dichlorbenzochinon-(1.4) werden in 100 ml trockenem Äther gelöst und unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise mit 40 ml äther. Diazomethanol-Lösung versetzt. Der sich bildende zuerst hellgelbe, dann rötlich violette Niederschlag wird nach 30 Min. abgesaugt und in ca. 80 ml Aceton unter Erwärmen der Lösung aufgenommen. Die Lösung wird unter Zusatz von wässriger Eisen-III-chloridlösung 1 Std. auf dem Wasserbad erhitzt, danach durch Zugabe von Wasser das Produkt ausgefällt und abfiltriert. Es wird nach dem Trocknen über CaCl₂ aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute 2,2 g (51%)

Schmpkt. 304-60°C, Lit. 2820°C⁴²)

IR-Spektr. 3280(s,NH), 1685(s, ν -CO)

4.10. 5.6-Dichlor-3-vinyl-4.7-dihydro-indazolchinon-(4.7)(XXV)

7,04 g (0,04 Mol) 2.4-Dichlorbenzochinon-(1.4) werden in 50 ml Äther suspendiert und mit 200 ml (ca.0,04 Mol) äther. VDM-Lösung versetzt, 12 Std. bei -15°C aufbewahrt. Das sich abscheidende gelbkristalline Indazolchinon wird abgesaugt und nach dem Einengen des Filtrats zusammen mit der 2. Fraktion aus Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute 2,9 g (30%)

Schmpkt. 197-90°C

IR-Spektr. 3280(m,NH), 1687, 1678(s, ν -CO)

NMR-Daten siehe Seite

4.11 5.6-Dichlor-3-carbäthoxy-4.7-dihydro-indazolchinon-(4.7)(XXXV)

7,04 g (0,04 Mol) 2.3-Dichlorbenzochinon-(1.4) werden in einem Gemisch von 100 ml Methanol und Benzol (1:1) gelöst und 4,6 g (0,04 Mol) Diazoessigester zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird während 4 Stdn. zum Rückfluß erhitzt, anschließend die Lösungsmittel am Rotationsverdampfer i.Vak. abgezogen und der Rückstand in Äther gelöst. Nach 8 Stdn. bei -15°C scheidet sich aus der äther. Lösung das gelblich gefärbte Chinon in Nadeln ab.

Ausbeute 4,27 g (36%)

Schmpkt. 162-30°C

C₁₀H₆Cl₂N₂O₄ ber. C 41,5 H 2,48 Cl 24,5 N 9,68

M 289,08 gef. C 41,26 H 2,34 Cl 24,64 N 9,61

IR-Spektr. 3260(m,NH), 1720(m, ν -CO), 1689(s, ν -CO)

NMR-Spektr. δ =4,48 (q, -CH₂-) J=7,5 Hz, δ =1,45(t, -CH₃) J=7,5 Hz

5.1 N-Vinylierung mit Vinylacetat

Als Ausgangssubstanzen wurden die Indazolchinone II, XXV, XXXV und XXXVI eingesetzt.

0,3-0,5 g Quecksilber-II-acetat werden mit 3-4 Tropfen konz. H_2SO_4 in 10-20 ml Vinylacetat gelöst und zur Stabilisierung der Vinylverbindung eine Spatelspitze tert.-Butylbrenzkatechin hinzu gegeben. Der Lösung werden 0,01-0,04 Mol des jeweiligen Indazolchinons zugefügt. Nach 10-20 Min. ist das Reaktionsgemisch schwach erwärmt, wobei das Chinon in Lösung geht und das Reaktionsprodukt z.T. abgeschieden wird. Das Gemisch wird nach 4 Stdn. während 20 Min. auf 50-60°C erhitzt und danach abgekühlt. Unter Zugabe von Chloroform wird die Mischung mehrmals im Schütteltrichter mit Wasser gewaschen, die Chloroformlösung abgetrennt und getrocknet und i.Vak. das Lösungsmittel zusammen mit dem überschüssigen Vinylacetat abdestilliert. Das kristalline gelbe Monomergemisch wird erneut in trockenem Chloroform gelöst und zur chromatographischen Trennung an Kieselgel (0,05-0,2 mm) auf eine entsprechende Säule (ca. 6x80 cm) gegeben.

Als Laufmittel wird bei den Reaktionsprodukten aus II und XXV getrocknetes Benzol verwendet. Die Trennung ist anhand der gelb gefärbten, wandernden Zonen gut zu verfolgen. Die Chromatographie-Säulen werden während des Trennvorganges mit Al-Folie gegen Licht geschützt. Die erhaltenen Fraktionen werden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus Methanol oder Äther umkristallisiert. Die dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 9, Seite 88 angegeben.

5.2 N-Methylierung von II mit Dimethylsulfat

In einem 100 ml-Rundkolben mit Rückflußkühler werden 1,1 g II unter Rühren bei 0°C mit 0,35 g KOH, gelöst in 25 ml Wasser, versetzt und zum entstandenen K-Salz tropfenweise 2,2 ml Dimethylsulfat zugefügt. Nach einer Std. wird während 15 Min. zum Sieden erhitzt, abgekühlt und das Reaktionsprodukt abgesaugt. Die N-Methylisomeren werden in 100 ml trockenem Benzol aufgenommen, wobei das N(1)-Isomere XXXI in Lösung geht und die N(2)-Verbindung abfiltriert werden kann. Letztere wird aus Alkohol, die zuerst erhaltene Substanz aus wenig Benzol umkristallisiert. (Tabelle 9)

5.3 Reduzierende Acetylierung

In einem 100 ml Rundkolben werden 2-10 mMol des Indazolchinons in 10-25 ml Acetanhydrid gelöst und der Lösung 0,5-1 g Zinkstaub zugesetzt. Das Gemisch wird im Eisbad auf 0°C gehalten und unter leichtem Umschütteln werden 100 mg wasserfreies Na-Acetat zugegeben. Die Reaktion setzt verstärkt ein und ist am schnellen Entfärben der vorher gelbbraunen Lösung zu verfolgen. Anschließend wird 20 Min. auf ca. 80°C erhitzt und die heiße Lösung durch Abfiltrieren vom Zinkstaub befreit. Der Rückstand wird mehrfach mit heißem Eisessig gewaschen, dann werden die gesammelten Filtrate in einem 500 ml Erlenmeyer-Kolben unter Zusatz von 50-100 ml Wasser im Wasserbad auf 50-60°C gehalten. Durch Zufügen von Wasser wird das weißliche Hydrochinonacetat allmählich ausgefällt. Es wird nach dem Abkühlen abfiltriert getrocknet und durch Umkristallisieren gereinigt. Die dargestellten Verbindungen sind in Tabelle 10, Seite 89 angegeben.

6. Potentiometrische Titration

Die reduktive potentiometrische Titration erfolgt in einem ca. 200 ml fassenden, doppelwandigen Kolben, der über einem Magnetrührer befestigt, mit 5 Kernschliffen - für die Bürette, zwei Pt-Elektroden, die Bezugs elektrode-KCl-Heber-Kombination und das Gaseinleitungsrohr - versehen war. Diese Teile, mit Ausnahme der Bürette, waren über Quickfit-Hülsen verstellbar mit dem Kolben verbunden. Die Messungen wurden unter Verwendung eines Thermostaten bei $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ vorgenommen, wobei die Temperiermäntel von Titrationsgefäß und Bezugs elektrode mit mehreren gleichartigen Titrationseinheiten in Reihe geschaltet waren. Als Schutzgas strömte Reinst-Stickstoff, über BTS-Katalysator von O_2 -Spuren befreit und mit 50%iger Essigsäure befeuchtet, durch die Apparatur, die auf der Bürette mit einem Druckausgleich und Wasserverschluß nach außen verschlossen war.

Zur Potentialbestimmung wurden 0,1 mMol des Indazolchinons in 100 ml Eisessig/Wasser (tridest.) (1:1) gelöst, die mit 0,04 n Titan-III-chloridlösung - aus salzsaurer Titanchloridlösung

durch Verdünnen mit 50%iger Essigsäure hergestellt - gefüllte Burette aufgesetzt und die Apparatur mittels Stickstoff von Luft befreit. Das nach Zugabe des Reduktionsmittels sich einstellende Gleichgewichtspotential wurde mit einem Knick-pH-35-Messgerät bestimmt und in der angegebenen Weise ausgewertet. Die Veränderung des pH-Wertes wurde durch Titration in gleichen Schritten unter Verwendung einer Zeiss-Jena-pH-Glaselektrode festgestellt. Als Bezugselektrode diente jeweils eine gesättigte Kalomelelektrode $E_{2,0} = 244,4 \text{ mV}^{59)}$.

7. Polymere Verbindungen

7.1 Polymerisationsversuche

Das Polymerisationsverhalten der dargestellten Vinylverbindungen konnte zunächst durch einen einfachen Test untersucht werden. Dazu wurden ca. 30 mg des Monomeren in einem Reagenzglas mit der nötigen Menge DMF oder Dioxan bei 70-80°C gelöst und 1-2 mg ABN hinzugefügt. Nun wurde die Probe 20-30 Min. bei 70°C in einem Wärmebad gehalten, anschließend abgekühlt und mit der 10-fachen Menge Methanol versetzt. Da die Monomeren in Methanol löslich waren, zeigte ein flockiger Niederschlag die Polymerisationsfähigkeit der Vinylverbindung an. Aus den viskosen Polymerisationslösungen wurden auf diese Weise relativ inhomogene Homopolymerisate der Verbindungen X, XIII, XIV, XVIII, XIX, XXII, XXIII, XXIX, XXVI, XXXVIII, XL und XLI erhalten.

7.2 Polymerisation unter Sauerstoffausschluß

Die Polymerisationsversuche unter definierten Bedingungen geschahen in der Weise, daß jeweils ein ca. 50 ml fassendes Bombenrohr mit der bestimmten Substanzmenge, katalysator und Lösungsmittel gefüllt und der Inhalt durch Kühlen in flüssigem Stickstoff eingefroren wurde. Die über einen durchbohrten Stopfen und einen Dreiwegehahn verschlossene Ampulle wurde abwechselnd mit einer Ölpumpe evakuiert, dann mit Stickstoff gespült und unter Vakuum im verschlossenen Zustand vorsichtig aufgetaut. Die ganze Operation wurde drei mal durchgeführt

und dann das evakuierte, abgekühlte Bombenrohr mit einem Gebläse zugeschmolzen. Zur Polymerisation wurden 100 mg des Vinylindazolchinons bzw. des Vinylindazolhydrochinondiacetats eingewogen. Da beim Lösen in DMF bei den Chinonen IX und XVII, besonders beim Erwärmen, dunkel gefärbte Zersetzungsprodukte auftauchten wurden diese Chinone in Dioxan gelöst, die Hydrochinonacetate in DMF. Unter Zusatz von 1 mg ABN sollte dann während 48 Stdn. bei 60°C die Polymerisation erfolgen. Die Polymeren wurden wiederum mit Methanol ausgefällt, zur Reinigung in gleicher Weise umgefällt oder das Polymerisat durch Extraktion gereinigt und anschließend i. Vak. getrocknet. Die Ausbeuten sind auf Seite 58 angegeben.

7.3 Darstellung des Copolymerisats

2,5 g XXVI und 0,3 g XL wurden mit 0,45 g ABN in 20 ml DMF gelöst und 48 Stdn. bei 60°C unter Sauerstoffausschluß polymerisiert. Dabei nahm mit Beginn der Reaktion die Viskosität der Lösung stetig zu. Das erhaltene Produkt wurde anschließend zerteilt, mit Methanol in einen Erlenneyer-Kolben gespült, weiter zerkleinert und 6 Stdn. mit trockenem Benzol extrahiert und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 2,53 g

Das glasig-gelbe Copolymerisat wurde nun in einer Schlegelmühle erneut zerkleinert, dann ausgesiebt und bis zur Gewichtskonstanz i. Vak. getrocknet. Zur Verseifung der Estergruppen wurden die Fraktionen 0,05-0,2 mm mit 50 ml 1 n KOH versetzt und das Gemisch 48 Stdn. aufbewahrt. Die Lösung war danach von geringen monomeren oder oligomeren Anteilen schwach rötlich gefärbt, während das Harz eine rotbraune Farbe angenommen hatte. Es wurde in 10 ml 1 n KOH aufgenommen und diese Mischung mit 4 g Propansulton versetzt. nach 24 Stdn. wurde die Lösung wiederum mit 10 ml 1 n KOH versetzt und 1 g Propansulton hinzugefügt, weitere 12 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt und schließlich abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

Das propansultonierte Produkt wurde nun in einer Fritte mehrfach mit einer KCl-Lösung, danach mit Wasser gewaschen und

nach dem Trocknen in der K-Form aufbewahrt.

Die Konditionierung vor der quantitativen Untersuchung des Redoxvorganges erfolgte in zwei Cyclen, jeweils durch Reduktion mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in alkalischer Lösung und anschließender Oxydation mit 0,1 m Eisen-III-Lösung unter Zusatz von 2 n H_2SO_4 .

7.4 Untersuchung des Copolymerisats

7.4.1 Austauschkapazität

Das Kationen austauschende Harz wurde in abgewogener Menge (etwa ein m Äqu.) in eine Säule gespült und durch Behandlung, erst mit 100 ml 4 n H_2SO_4 dann mit 25 ml 2 n H_2SO_4 p. a., in die H-Form überführt. Nach dem Neutralwaschen mit Wasser wurde eine 2 n KCl-Lösung auf das Harz gegeben, die solange langsam durch die Säule floß, bis die austretende Lösung den pH-Wert der Ausgangslösung zeigte. Die im Eluat aufgefangene Salzsäure wurde mit 0,1 n NaOH titriert.

7.4.2 Redoxkapazität

Eine Menge von 0,2 g des Harzes wurde in ein mit einem G 1-Frittenboden und einem Pt-Drahtbügel versehenes Glasrohr ($\emptyset$ 3 cm, Höhe 6 cm) eingewogen. Anschließend wurde die Substanz in diesem Gefäß in einem wenig größeren, mit einem Bunsenventil verschlossenen Glasgefäß durch Zufügen von 15 ml KOH (1 n) mit 100 mg NaBH_4 langsam reduziert. Nach 48 Stdn. wurde das weitgehend reduzierte Harz aus der Reduktionslösung genommen und unter Stickstoff mit 1 n KOH und Wasser gewaschen, dann mit 2 n H_2SO_4 das anhaftende NaBH_4 zerstört. Um eine stärkere Oxydation der Substanz an der Luft zu vermeiden, wurden diese Operationen rasch durchgeführt.

Das die Harzmenge enthaltende Frittengefäß wurde danach in einen Kolben gesetzt, der mit Tropftrichter, und Druckausgleich versehen, über einem Dreibein-Hahn mit Stickstoff durchspült werden konnte. In diesem Gefäß wurde unter Stickstoff die Reduktion des Copolymerisats mit 50 mg NaBH_4 und 10 ml 1n KOH wiederholt und nach weiteren 48 Stdn. das Boranat mit 20 ml

sauerstofffreier 2 n H_2SO_4 vorsichtig zerstört, wobei darauf zu achten war, daß die aufschäumende BoranatLösung nicht gegen die obere Gefäßwand spritzte. An der abnehmenden Gasentwicklung erkennbar, wurden nach der vollständigen Zersetzung des Boranats, nun unter einem CO_2 -Strom aus dem Tropftrichter 20 ml 0,1 m $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ in 2 n H_2SO_4 zugesetzt und die Apparatur 8 Stdn. verschlossen aufbewahrt. Durch ein am Gefäßboden befindliches, mittels Hahn verschließbares Ausflußrohr wurde die Oxydationslösung in ein Titrationsgefäß abgelassen, danach durch den Tropftrichter neue Eisen-III-lösung zugefügt. Das gebildete Fe^{2+} wurde nach Zusatz von Phosphorsäure manometrisch bestimmt. Innerhalb von 60 Tagen wurde die Oxydationslösung erst täglich, dann wöchentlich erneuert.

7.4.3 Redoxpotential

Das Redoxpotential des Harzes wurde in der schon zur Potentialbestimmung der Monomeren verwendeten Apparatur ermittelt. Anhand des erhaltenen Kapazitätswertes wurde das Mittelpunktspotential des Harzes gemessen. Hierzu wurden 50 mg des Copolymerisats zusammen mit 1 ml 5 $\cdot 10^{-4}$ m XXV, 10 mg $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2$ und 100 ml 50%ige Essigsäure in das Titrationsgefäß gegeben und nach Zugabe der gerechneten Menge Titan-III-chloridlösung nach 4-5 Tagen das Gleichgewichtspotential sowie der pH-Wert am Äquivalenzpunkt bei 20°C ermittelt. Als Bezugselektrode diente ebenfalls eine gesättigte Kalomelektrode $\text{E}_{20^\circ\text{C}} = 244,4 \text{ mV}^{58)}$.

N-Vinyl- und N-Methylindazolchinone-(4.7) (Tabelle 9)

Verbdg.	Schmpkt. [°C]	Ausb. [%]	Analysendaten	C	H	Cl	N
			$C_9H_4Cl_2O_2N_2$ (243,04)	ber 44,50	1,60	29,20	11,53
XXVII	183-4	50		gef 44,36	1,75	29,38	11,58
XXVIII	230-2	36		gef 44,57	1,59	29,42	11,40
			$C_{11}H_6Cl_2N_2O_2$ (269,09)	ber 49,20	2,25	26,28	10,42
XXIX	175-6	55		gef 49,28	2,45	26,13	10,14
XXX	155-7	13		gef 49,28	2,45	26,16	10,15
			$C_8H_4Cl_2N_2O_2$ (230,96)	ber 41,58	1,75	30,70	12,11
XXXI	202-4	42		gef 41,72	1,92	30,32	12,47
XXXII	255-8	26		gef 41,84	1,93	30,93	12,29
XXXVI	143-4	46	$C_{12}H_8Cl_2N_2O_4$	ber 45,80	2,56	22,50	8,89
			(315,12)	gef 45,25	2,54	22,68	8,51
XXXVII	123	89	$C_{16}H_{12}N_2O_4$	ber 64,90	4,10		9,47
			(296,29)	gef 64,68	3,89		9,46

Indazolhydrochinonacetate (Tabelle 10)

Verbdg.	Ausg. Verb.	Schmpkt. °C	Ausb. %	Analysendaten			
					C	H	Cl N
XII	XI	133-4	76	$C_{13}H_{12}N_2O_5$ (276,25)	ber 56,52 gef 56,61	4,38 4,45	10,14 10,47
XIII	X	123-4	37	$C_{15}H_{14}N_2O_5$ (302,29)	ber 59,60 gef 59,68	3,67 3,68	9,27 9,50
XXII	XVII	139-40	58	$C_{15}H_{13}ClN_2O_5$ (336,74)	ber 53,80 gef 54,01	3,89 3,39	10,54 10,41
XXIII	XVIII	135	70	$C_{16}H_{16}N_2O_6$ (332,15)	ber 57,80 gef 57,98	4,85 4,99	8,44 8,67
XXIV	XIX	125-6	62	$C_{16}H_{16}N_2O_5$ (316,16)	ber 60,80 gef 61,22	5,11 4,95	8,87 9,23
XXXVIII	XXVII	214-16	88	$C_{19}H_{18}Cl_2N_2O_4$ (329)	ber 47,40 gef 47,12	3,06 3,28	21,55 21,19
IXL	XVIII	162	80		gef 47,29	3,40	21,11
XL	XXIX	190-2	82	$C_{15}H_{12}Cl_2N_2O_4$ (355,03)	ber 50,70 gef 50,93	3,41 3,45	19,98 20,2

IV. Zusammenfassung

In Fortführung der Arbeiten über Polymere mit Redoxeigenschaften im Arbeitskreis von Prof. Dr. G. Manecke wurden in dieser Arbeit, zur Erweiterung der Kenntnisse über heterocyclische Chinone, Vinylindazolchinone-(4.7) dargestellt und deren Eigenschaften, insbesondere das Redox- und Polymerisationsverhalten dieser Verbindungen untersucht.

Die verschieden substituierten Vinylindazolchinone-(4.7) konnten direkt durch 1.3-dipolare Cycloaddition von Diazomethan, Vinyl Diazomethan und Diazoessigester an Benzochinone-(1.4) und anschließende Vinylierung mittels Vinylacetat erhalten werden.

Durch Reaktion von Vinyl Diazomethan mit Benzochinon-(1.4) gelang dabei erstmals die einfache Addition eines Mols der Diazoverbindung an das para-Chinonsystem zum 3-Vinylindazolchinon-(4.7)(X). Die entsprechende Umsetzung mit Diazomethan führte zum unsubstituierten Indazolchinon-(4.7)(XI) einem dem Naphthochinon-(1.4) analogen, jedoch durch den Pyrazolring heterocyclisch anellierten para-Chinonsystem, dessen Isolierung in reiner Form ebenfalls noch nicht beschrieben ist.

Die durch Elementar-Analyse, IR-, NMR- und MS-Spektren bestätigten Chinone X, XI konnten durch reduzierende Acetylierung in das N(1)-Acetylindazolhydrochinondiacetat-(4.7) XII bzw. in das N(1)-Acetyl-3-vinylindazolhydrochinondiacetat-(4.7) XIII umgewandelt werden. Die Kernresonanzspektren der Acetate XII, XIII zeigen in d-Aceton für die

Methylprotonen beider O-Acetylgruppen jeweils ein Signal bei verschiedenem Feld, in d-Chloroform ist ein Signal doppelter Intensität sichtbar.

Die Reaktion von X mit Diazomethan ergab N,N'-Dimethyl-3-vinyl-4.8-dihydro-bispyrazolochinon-(4.8) (XV). Dieses unsymmetrisch substituierte Pyrazolochinon konnte so, in bisher noch nicht beschriebener Weise, durch nacheinander erfolgende Addition verschiedener aliphatischer Diazoverbindungen (Vinyl-diazomethan, Diazomethan) an Benzochinon-(1.4), erstmals dargestellt werden.

Versuche, ausgehend von Benzochinonepoxyd und Cyclopentadien-chinon sowie von 5.6-Dichlorindazolchinon-(4.7) das Indazolchinon-(4.7) XI zu erhalten, waren dagegen nicht erfolgreich.

Aus 2-Chlor-, 2-Methoxy- und 2-Methylbenzochinon-(1.4) konnten durch Reaktion mit Vinyl-diazomethan monosubstituierte 3-Vinyl-indazolchinone-(4,7) dargestellt werden. Die NMR- und massenspektroskopische Untersuchung der isolierten Reaktionsprodukte ergab, daß durch Addition der Diazoverbindung an die unsubstituierte C=C-Bindung der Benzochinone-(1.4)

5(oder 6)-Chlor-3-vinylindazolchinon-(4.7) (XVII),

5(oder 6)-Methoxy-3-vinylindazolchinon-(4.7) (XVIII) sowie

5(oder 6)-Methyl-3-vinylindazolchinon-(4.7) (XIX) gebildet

wurden. Die Substanzen waren dünnschichtchromatographisch einheitlich, jedoch ist bei XIX aufgrund der Aufspaltung des Methylprotonensignals im Kernresonanzspektrum das Vorliegen eines Isomerengemisches nicht völlig auszuschließen. Eine eindeutige Festlegung der Stellung der Substituenten am Chinonkern konnte bei den Verbindungen XVII-XIX nicht vorgenommen werden

Wie zuvor beim Benzochinon-(1.4), war auch an 2-Chlorbenzochinon-(1.4) die einfache Cycloaddition einer aliphatischen Diazoverbindung bisher unbekannt, analog der in der Literatur beschriebenen Reaktion mit Diazomethan konnte jedoch mit 2.5-Dichlorbenzochinon-(1.4) und Vinyl Diazomethan auch die zweifach erfolgende Addition zum 4a, 8a-Dichlor-3.7-divinyl-3a.4.4a.8.8a-hexahydro-1H,5H-bispyrazolochinon(4.8) (XXI) nachgewiesen werden, dessen Struktur in Übereinstimmung mit anderen Bispyrazolochinonen "kreuzsymmetrisch" angegeben wurde.

Im Gegensatz zu XVIII erwiesen sich die Indazolchinone-(4.7) XVII, XIX, ebenso wie die am Chinonkern (in 5.6-Stellung) unsubstituierten Verbindungen X, XI in wässrigen Alkalilösungen als instabil, wobei sie infolge geringer Acidität der NH-Gruppe zuerst unter Gelb- bis Rotfärbung gelöst, dann aber bald zersetzt werden. Relativ resistent gegenüber Oxydationsmitteln und Alkalien verhielten sich dagegen dichlorsubstituierte Indazolchinone-(4.7), die durch Vinylierung aus 5.6-Dichlorindazolchinonen-(4.7) (II) und 5.6-Dichlor-3-vinylindazolchinonen-(4.7) (XXV) erhalten werden.

Als Folge des tautomeren Gleichgewichts zwischen 1 H- und 2H-Form ergab die Alkylierungsreaktion am sekundären Stickstoffatom bei diesen Indazolchinonen meist ein Isomerengemisch, das sich dünnschichtchromatographisch nachweisen und anschließend durch Säulenchromatographie auftrennen ließ. Lediglich das 5.6-Dichlor-N(1)-methylinazolchinon-(4.7) XXXI und das 5.6-Dichlor-N(2)-methylinazolchinon-(4.7),

durch Reaktion von II mit Dimethylsulfat erhalten, konnten nur aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeit in Benzol getrennt werden. Bei den Alkylierungsreaktionen überwog der Anteil des N(1)-Isomeren am Reaktionsprodukt, das bei der chromatographischen Trennung an Kieselgel stets als erste Fraktion im Eluat erhalten wurde. Zur weiteren eindeutigen Identifizierung der Isomeren konnten neben den von H.Brockmann⁵³⁾ gefundenen Kriterien (Schmpkt. und Farbe) die IR-Spektren herangezogen werden. Sie zeigen für die Verbindungen

- 5.6-Dichlor-1-vinylindazolchinon-(4.7) (XXVII)
- 5.6-Dichlor-2-vinylindazolchinon-(4.7) (XXVIII)
- 5.6-Dichlor-1.3-divinylindazolchinon-(4.7) (XIX)
- 5.6-Dichlor-2.3-divinylindazolchinon-(4.7) (XXX)

sowie 5.6-Dichlor-1-methylindazolchinon-(4.7) (XXXI) und
5.6-Dichlor-2-methylindazolchinon-(4.7) (XXXII)

im Bereich der CO-Valenzschwingung einen charakteristischen Unterschied: Bei XXVIII, XXX und XXXII, ebenso bei zuvor anderweitig dargestellten N(2)-substituierten Indazolchinonen, waren zwei CO-Banden festzustellen. während in den IR-Spektren der N(1)-Verbindungen XXVII, XXIX und XXI nur eine Carbonylbande auftrat. Zur Erklärung dieser Beobachtung wurde eine unterschiedliche Wechselwirkung zwischen den Carbonylgruppen und den konjugierend angeordneten π -Bindungssystemen des heterocyclischen Ringes bei den genannten N(2)-Alkyl-indazolchinonen-(4.7) angenommen.

Da sich das aus XXV erhaltene 5.6-Dichlor-N(1)-acetyl-3-

vinylindazolhydrochinondiacetat-(4.7) (XXVI) als gut polymerisierbares Monomeres erwiesen hatte, wurden ebenfalls die Vinylindazolchinone XVII - XIX, XXVII und XXIX in die entsprechenden Acetate umgewandelt. Anschließend wurde in einzelnen Versuchen zunächst unter variablen danach unter gleichbleibenden, angenähert optimalen Bedingungen die radikalische Polymerisation der synthetisierten Chinone und Hydrochinonacetate untersucht. Hierbei waren die 5.6-Dichlorvinylindazolchinone mit Ausnahme von XXIX unter den angegebenen Bedingungen nicht reaktionsfähig. Die 5.6-Dichlor-1.3-divinylverbindung XXIX ergab dagegen ein unlösliches Homopolymerisat, das auf einen höheren Polymerisationsgrad sowie auf vernetzende Polymerisation bei diesem Monomeren schließen ließ.

In gleicher Weise waren das aus 2,3-Dichlorbenzochinon-(1.4) durch Addition von Diazoessigester und N-Vinylierung erhaltene 5.6-Dichlor-3-carbäthoxy-1-vinylindazolchinon-(4.7) (XXXVI) und das auf gleichem Wege synthetisierte 3-Carbäthoxy-1-vinyl-benz-f-indazolchinon-(4.7) nicht polymerisierbar. Dagegen konnten aus X und XIII sowie aus den momosubstituierten Vinylindazolchinonen (XVIII, XIX), mit Ausnahme von XVII (Cl), ebenso wie aus deren Acetate:

5 (oder 6)-Chlor-N(1)-acetyl-3-vinylindazolhydrochinondiacetat-(4.7), (XXII)

5 (oder 6)-Methoxy-N(1)-acetyl-3-vinylindazolhydrochinondiacetat-(4.7) (XXIII) und

5 (oder 6)-Methyl-N(1)-acetyl-3-vinylindazolhydrochinondiacetat-(4.7) (XXIV)

Polymere gewonnen werden, deren Ausbeuteschwankungen jedoch

keine weitere Deutung hinsichtlich der Beeinflussung der Polymerisation durch den Substituenten in 5 (oder 6)-Stellung zulassen.

Durch Polymerisation vinyl-5.6-dichlorsubstituierter Indazolhydrochinonacetate konnten dagegen die bisherigen Erfahrungen bestätigt werden, daß N-vinylierte Verbindungen gegenüber C-Vinylverbindungen eine abgeschwächte Polymerisationstendenz zeigen. So waren

5.6-Dichlor-N(1)-acetyl-3-vinylindazolhydrochinondiacetat-(4.7) (XXVI),

5.6-Dichlor-N(1)-methyl-3-vinylindazolhydrochinondiacetat-(4.7) (XLI) und

5.6-Dichlor-1.3-divinylindazolhydrochinondiacetat-(4.7)(XL) mit Ausbeuten über 80 % polymerisierbar, während

5.6-Dichlor-N(1)-vinylindazolhydrochinondiacetat-(4.7)(XXXVIII) eine maximale Polymerisationsausbeute von 23 % zeigte.

Im folgenden Teil der Arbeit wurde versucht anhand der gemessenen Standard-Redoxpotentiale sowie durch Auswertung der Kernresonanzspektren der Vinylverbindungen das unterschiedliche Polymerisationsverhalten der Vinylindazolchinone und ihrer Hydrochinonacetate zu erklären. Es gelang jedoch nicht in völlig befriedigender Weise diese Eigenschaften der Monomeren durch die unterschiedliche Substitution am Chinonkern und Pyrazolring der Indazolchinone und die dadurch veränderten Standard-Redoxpotentiale zu erklären. Ebenso ließ die geringe Abweichung der Kernresonanzsignale der Vinylprotonen dieser Chinone keine ein-

deutige Aussage zu.

Die durch die potentiometrische Titration ermittelten Standard-Redoxpotentiale der chloresubstituierten Indazolchinone-(4.7) lagen, ebenso wie das Potential des unsubstituierten Indazolchinons-(4.7) (XI) E_0 : 453 mV, im Bereich von 440-460 mV. Die Potentiale des methyl- und methoxy-substituierten Chinons waren dagegen wie die Potentiale der N(2)-isomeren Verbindungen z.T. beträchtlich erniedrigt, während das Potential des Dichlor-3-carbäthoxyindazolchinons-(4.7) (XXXVI) mit 572 mV bestimmt wurde.

Durch Copolymerisation der Dichlorindazolhydrochinonacetate XXVI und XL, anschließende Abspaltung der Acetylgruppen durch Verseifen in 1 n Kalilauge und Sulfalkylierung wurde ein Redoxpolymeres hergestellt. Bei der Untersuchung dieses Copolymeren wurde der Sulfalkylierungsgrad zu 80 % und die Redoxkapazität in zwei Cyclen zu 4,25 und 4,12 mVal/g bestimmt. Das Mittelpunktspotential des Harzes lag bei 476 mV (pH 0). Das Harz war durch eine relativ hohe chemische und mechanische Beständigkeit gekennzeichnet.

V. Literaturverzeichnis

- 1) R.GRIESSBACH, H.LAUTH und E. MEYER, DRP 85 b,
1120, P 7608 vom 8.6.1944
- 2) G.MANECKE, Redoxharze, in Houben-Weyl, Methoden der
Organischen Chemie, Allgem. Laboratoriumspraxis I, Teil 1
S.601, G.Thieme-Verlag Stuttgart, 1958
- 3) H.G.CASSIDY, K.A.KHUN, Oxidations-Reduktions Polymers,
Polymers Reviews H.G.Mark, E.H.Immergut, Vol.11, New York 1965
- 4) G.MANECKE, Angew.Makromol. Chem. 4/5 (1968) 26-64
- 5) G.MANECKE, H.-J.FÖRSTER, Makromol.Chem. 52 (1962) 147
- 6) F.HELFFERICH, Ionenaustauscher, Verlag Chemie, Weinheim/
Bergstr., 1959 Bd.1
- 7) J.H.UPDEGRAFF, H.G.CASSIDY, J.Amer.Chem. Soc. 71 (1949) 407
- 8) M.HASHIMOTO, K.UNO, H.G.CASSIDY, J.Polymer Sci. A-1 5 (1967)
993
- 9) G.MANECKE, G.BOURWIEG, Chem.Ber. 96 (1963) 2013
- 10) G.MANECKE, C.BAHR, Naturwissenschaften 44 (1957) 260
- 11) G.MANECKE, W.STORCK, Chem. Ber. 94 (1961) 300, ibid 94
(1961) 3239
- 12) G.MANECKE, K.CREUTZBURG, Makromol. Chem. 93 (1966) 271
- 13) H.-J.PANNOCH, Dissertation Berlin 1970
- 14) G.MANECKE, W.STORCK, G.RAMLÖW, W.HÜBNER, Chem. Ber. 100
(1967) 3413
- 15) G.RAMLÖW, Dissertation Berlin 1967
- 16) H.LÜSSI, Helv. 49 (1966) 1681
- 17) B.A.DOLGOPILOSK, D.SH.KOROTKINA, J. allg. Chem. 27 (1957)
2546

- 18) W.HÜBNER, Diplomarbeit Berlin 1967
- 19) F.WEYGAND, K.HENKEL, Chem.Ber. 76 (1943) 879
- 20) K.FRIES, Annalen 415 (1927) 319
- 21) H.v.PECHMANN, Chem.Ber. 28 (1895) 855
H.v.PECHMANN, E.SEEL, Chem. Ber. 32 (1899) 2292
- 22) L.F.FIESER, M.A.PETERS, J.Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 4080
- 23) F.M. DEAN, P.G.JONES, J.Chem. Soc. 1963 5342
- 24) W.FLAIG, J.C.SALFELD, G.RABIEN, Makromol.Chem. 69 (1963) 209
- 25) E.BERGMAN, F.BERGMAN, J. organ. Chem. 3 (1939) 125
- 26) B.EISTERT, H.FINK, A.MÜLLER, Chem. Ber. 95 (1965) 2403
- 27) R.HUISGEN, M.SEIDEL, G.WALLBICH, H.KNUPFER,
Tetrahedron 17 (1962) 3
- 28) H.BROCKMANN, T.RESCHKE, Tetrahedron Letters 1965 4593
- 29) R. HUISGEN, Angew. Chem. 75 (1963) 604
- 30) R. HUISGEN, ibid. 75 (1963) 742
- 31) R.HUISGEN, J. Organ. Chem. 33(1968) 2291
- 32) A.J. den HOLLANDER, Rec. trav. Chim. 39 (1920) 481
- 33) T.KUNIAGAI, R.WOLFENSTEIN, Chem. Ber. 41 (1908) 299
- 34) I.S.IOFFE, A.F.SUKLIMA, J. allgem. Chem. Ud SR 23 (1953) 295
- 35) L.F.FIESER, B.CONANT, J.Amer. Chem. Soc. 45 (1923) 2204
- 36) H.-U. SCHENCK, Dissertation Berlin 1970
- 37) E. GRAUDENZ, Dissertation Berlin 1971
- 38) J.MARX, L.MARX-MOLL, Chem.Ber. 87 (1954) 1499
B.EISTERT, Angew. Chem. 55 (1943) 118
- 39) D.W.ADAMSON, J.KENNER, J. Chem. Soc. 1935 286, ibid.1957 1551

- 40) C.D.HURD, S.C.LUI, J.Amer. Chem. Soc. 57 (1935) 2656
- 41) A.LEDWITH, D.PARRY, J. Chem. Soc. (B) 1967 41
- 42) B.EISTERT, M.REGITZ, G.HECK, H.SCHWALL,
Aliphatische Diazoverbindungen, in Houben-Weyl Methoden
der Organ. Chemie, Stickstoffverbdg. I, Bd. 10/4 S. 776
G. Thieme-Verlag Stuttgart 1967
- 43) K.PFLEGER, Dissertation Saarbrücken 1965
- 44) B.EISTERT, H.FINK, J.RIEDINGER, H.-G.HAHN, H.DÜRR,
Chem. Ber. 102 (1969) 3111
- 45) L.F.FIESER, M.A.PETERS, J. Amer. Chem. Soc. 53 (1931) 4080
- 46) C.J.P.SPRUIT, Rec. trav. Chim. 74 (1955) 737
- 47) L.F.FIESER, R.G.KENNELLY, J. Amer. Chem.Soc. 57 (1935)1611
- 48) D.H.FLEMING, G. Thieme-Verlag Stuttgart 1968 S.55
- 49) J. MELZER, Dissertation in Vorbereitung, Berlin
- 50) G.ŠPITELLER, Massenspektrometrische Strukturanalyse
organ. Verbindungen, Verlag Chemie Weinheim/Bergstr.
1966 S.276
- 51) W.RUNDEL, P.KÄSTNER, Annalen 737 (1970) 87
- 52) K.v.AUWERS, M.DUESBERG, Chem.Ber. 53 (1920) 1179
- 53) H.-J.KOCH, Dissertation München 1954
- 54) W.J.AWAD, A.BOULOS, Canad. J. Chem. 42 (1964) 2665
- 55) H.BROCKMANN, H.VORBRUEGGEN, Chem.Ber. 95 (1962) 810
H.BROCKMANN, K.v.MERVE, A.ZEECK ibid. 97 (1964) 2555
H.BROCKMANN, T.RESCHKE, Tetrahedron Letters 1965 4593
- 56) L.J.BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chem. Konstitution,
Steinkopf-Verlag Darmstadt 1966 S.
- 57) L.F.FIESER, J.L.HARTWELL, J. Amer. Chem. Soc. 57 (1935)
1479

- 58) K.WALLENFELS, W.MÖHLE, Chem.Ber. 76 (1943) 924
- 59) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte u. Funktionen 6.Aufl.S. 785
- 60) L.F.FIESER, J. Amer. Chem. Soc. 48 (1926) 1099
- 61) W.M.CLARK, Oxidation-Reduktion-Potentials of organ. Systems
Williams u. Wilkins Comp. Baltimor 1960
- 62) G.MANECKE, H.-J.PANNOCH, Makromol. Chem. 96 (1966) 1
- 63) DIELS-RUSKE, Lehrbuch der organ. Chemie, Verlag Chemie
Weinheim/Bergstr. 1968 S. 540
- 64) L.F.FIESER, E.L.MARTIN, J. Amer. Chem.Soc. 57 (1935) 1841
- 65) W.FLAIG, H.BEUTELSPACHER, H.RIEMER, E.KÄLKE,
Annalen 719 (1968) 96
- 66) F.HELFFERICH, Ionenaustauscher, Bd. I, Verlag Chemie
Weinheim/Bergstr. 1959 S.92
- 67) B.VOLLMERT, Grundriss der makromol. Chemie, Springer-
Verlag Berlin 1962 S. 49
- 68) G.MANECKE, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem.
57 (1953) 189
- 69) G.MANECKE, ibid.58 (1954) 369
- 70) ORGANIKUM, Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin
1962 S.505
- 71) W.ALBRECHT, Annalen 348 (1906) 31
O.DIELS, K.ALDER ibid. 460 (1928) 98
- 72) T.C.Mc ILVAIN, J. biol. Chem. 49 (1921) 183

L e b e n s l a u f

Am 11. Januar 1939 wurde ich, Wolfgang Hübner, als Sohn des Fleischermeisters Kurt Hübner und seiner Ehefrau Gerda geb. Ebeling in Berlin geboren. Dem Besuch der Grundschule (1945-1953) und der Heinrich-Schliemann-Oberschule in Berlin-Prenzlauer Berg schloß sich nach der Reifeprüfung im Jahre 1957 eine zweijährige Chemie-Ausbildung an, die ich anstelle des praktischen Jahres in der Produktion gewählt hatte.

Im Wintersemester 1959 wurde ich an der Freien Universität Berlin für die Fachrichtung Chemie immatrikuliert. Dort bestand ich im November 1962 die Diplomvorprüfung, legte 1965 die mündliche Diplomprüfung ab und begann unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke mit der Diplomarbeit " Über substituierte Indazolchinone " die im März 1967 abgeschlossen war. Im Juli desselben Jahres nahm ich die Arbeit an der vorliegenden Dissertation auf.

Seit Februar 1969 bin ich mit der Zahnärztin Dr. Petra Hübner geb. Bausch verheiratet.

